

**BESTIMMUNG VON POTENTIALKONSTANTEN
ZWEIATOMIGER MOLEKÜLE
AUS MIKROWELLENSPEKTREN**

INAUGURAL – DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Freien Universität Berlin

Fachbereich Physik

vorgelegt von

HARALD ARNST

Berlin

1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**BESTIMMUNG VON POTENTIALKONSTANTEN
ZWEIATOMIGER MOLEKÜLE
AUS MIKROWELLENSPEKTREN**

INAUGURAL – DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Freien Universität Berlin

Fachbereich Physik

vorgelegt von

HARALD ARNST

Berlin

1977



1. Referent: Prof. Dr. T. Törring
2. Referent: Prof. Dr. K.D. Kramer
Tag der mündlichen Prüfung: 4. / 5. 8. 1977

ZUSAMMENFASSUNG

=====

Im Rahmen systematischer Untersuchungen isoelektronischer zweiatomiger Moleküle werden aus MW-spektroskopischen Messungen abgeleitete Potentialkonstanten einiger III/VII-Verbindungen vorgelegt.

Es wurden die Rotationsspektren der Moleküle GaF, InJ und aller Tl-Halogenide bei Frequenzen um 100 GHz und Temperaturen um 500 K gemessen. Die Spektren wurden an die DUNHAM-Entwicklung der Übergangsenergien nach den J,v-Quantenzahlen angepaßt, die sich wegen ihrer Transformierbarkeit in Potentialkonstanten bewährt hat. Da für die schwereren Moleküle bei 100 GHz meist recht hohe Rotationszustände erfaßt werden (bis J=68 beim TlJ) können maximal bis zu 7 DUNHAM-Koeffizienten bestimmt werden. Bei Beachtung der durch die Statistik gegebenen Signifikanzschranken muß diese Anzahl auf höchstens 6 reduziert werden. Teilweise lassen sich sogar aus weniger Koeffizienten gute Abschätzungen der Potentialkonstanten der DUNHAM-Entwicklung bis a_3 angeben. Aus den vorliegenden Messungen wurden als beste Werte ermittelt (letzte Stelle unsicher):

	$r_e [Å]$	$a_0 [10^5 \text{ cm}^{-1}]$	a_1	a_2	a_3
Ga F	1,774362	2,680	-3,293	7,91	-17
In J	2,753641	2,1264	-3,2607	7,089	-12,51
Tl F	2,084430	2,5484	-3,4005	7,66	-13,5
Tl Cl	2,484815	2,214	-3,259	7,1	-13
Tl Br	2,618166	2,1740	-3,27348	7,074	-12,48
Tl J	2,813658	2,0899	-3,26485	7,026	-12,50

Bei allen Thalliumhalogeniden konnte außerdem eine Verletzung der BORN-OPPENHEIMER-Näherung festgestellt werden, wodurch jüngste Ergebnisse ähnlicher Untersuchungen an IV-VI-Verbindungen gestützt werden.

Die große Ähnlichkeit obiger Molekülkonstanten für verschiedene Teilchen bestätigt die Verwandtschaft zwischen Molekülen, die aus Atomen gleicher Gruppen des Periodensystems zusammengesetzt sind. Die Werte liegen deutlich zwischen denen der Alkalihalogenide und denen der isovalenzelektronischen Gruppe der IV-VI-Verbindungen.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1.	EINLEITUNG	6
2.	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	
2.1.	Adiabatische Näherung	9
2.2.	Effektives Potential	10
2.3.	Potentialansätze	13
2.3.1.	RKR-Verfahren	13
2.3.2.	Empirische Potentialfunktionen	15
2.3.3.	Reihenentwicklungen	16
3.	VERSUCHSPLANUNG	
3.1.	Molekülklasse	18
3.2.	Zielgrößen	19
3.3.	Ausgleichsrechnung	20
3.4.	Fehlerangaben und -fortpflanzung	22
3.5.	Auswertung und Abbruchskriterien	23
3.6.	Potentialkonstanten	24
4.	EXPERIMENTELLER AUFBAU	
4.1.	Prinzip des Spektrometers	30
4.2.	Nachweisempfindlichkeit	31
4.3.	Modulationsverfahren	33
4.4.	Frequenzmessung	36
4.5.	Meßgenauigkeit	38
5.	MESSERGEBNISSE	
5.1.	Berücksichtigung der Hyperfeinstruktur	40
5.2.	Gallium(I)fluorid	42
5.3.	Indium(I)jodid	43
5.4.	Thallium(I)fluorid	48
5.5.	Thallium(I)chlorid	51
5.6.	Thallium(I)bromid	52
5.7.	Thallium(I)jodid	53

6.	FEHLERBETRACHTUNGEN	
6.1.	Meßgenauigkeit	54
6.2.	Darstellungsfehler	55
6.3.	Potentialkonstanten	59
7.	DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE	
7.1.	Verletzung der BORN-OPPENHEIMER-Näherung	61
7.2.	Potentialkonstanten der DUNHAM-Entwicklung	66
7.3.	Weitere Molekülkonstanten	70
7.4.	Schlußbemerkung	75
8.	ANHANG	
8.1.	Formeln der Potentialkonstanten	76
8.2.	Frequenztabelle	77
8.3.	Parametersätze für Thalliumchlorid	89
8.4.	Literaturangaben	91

1. EINLEITUNG

=====

Zur Mikrowellenspektroskopie gehören außer den Rotationsspektren der meisten Moleküle sowohl Übergänge zwischen verschiedenen Elektronenspinorientierungen im Magnetfeld, Dipolorientierungen im elektrischen Feld, aber auch das Inversionsspektrum des Ammoniaks und Wechselwirkungen höherer elektrischer und magnetischer Momente mit äußeren Feldern, die die Hyperfeinstruktur (HFS) der Rotationsspektren verursachen. Alle diese Untersuchungen liefern Beiträge zur Bestimmung der geometrischen Struktur der Moleküle oder lassen Rückschlüsse auf die Wellenfunktionen der Bindungselektronen zu, doch soll hierauf im einzelnen nicht weiter eingegangen werden (siehe [1...4]).

Aus den reinen Rotationsspektren eines zweiatomigen Moleküls erhält man außer dem Gleichgewichtskernabstand (R_g) bzw. dem Trägheitsmoment des Moleküls eine Reihe von Wechselwirkungskonstanten des schwingenden Rotators, die physikalisch gesehen oftmals als Potentialkoeffizienten oder Kraftkonstanten interpretiert werden können.

Ergänzenden und teilweise konkurrierende Meßmethoden sind die IR- bzw. RAMAN-Spektroskopie und die Molekülstrahlresonanz. Letztere wurde bevorzugt für leichte Moleküle in niedrig angeregten Zuständen herangezogen und lieferte über HFS-Konstanten Aussagen über die Bindungszustände [3...10]. Die Mikrowellenabsorptionsspektroskopie ist mit weniger apparativem Aufwand verknüpft und liefert im Prinzip die gleichen Daten (mit geringerer Genauigkeit), läßt aber leichter die höher angeregten Zustände beobachten.

Spektroskopische Konstanten sind die Erwartungswerte bestimmter, im allgemeinen sehr komplexer Operatoren eines Moleküls. Sie können quantenchemisch berechnet werden, wenn man hinreichend befriedigende Sätze von Molekülwellenfunktionen aufstellen kann, und sie können aus spektroskopischen Messungen bestimmt werden. - Gemessen werden jedoch 'Linien', d.h. Termdifferenzen, die in einem zweiten Schritt an Energieausdrücke

angepaßt werden, die aus Funktionen von Quantenzahlen und 'Konstanten' bestehen. Ist der Energieausdruck für den betrachteten Teil der potentiellen Energie des Moleküls unpassend, so sind auch die Konstanten bedeutungslos [11].

Eine andere Klippe stellt das Auswerteverfahren dar. Es ist bekannt - obwohl dies keineswegs immer berücksichtigt wird -, daß zur Bestimmung der Konstanten der Grad des Polynoms wichtig ist, an das angepaßt wird. Liegen nicht wesentlich mehr Daten vor als Konstanten ermittelt werden, so können, je nach Grad des Polynoms, starke Unterschiede in den 'Konstanten' auftreten [11...15]. Diesem Aspekt wurde besondere Aufmerksamkeit gewidmet; insbesondere wurden vor der Auswertung sog. Abbruchkriterien aufgestellt.

Mit Hilfe der experimentell ermittelten spektroskopischen Konstanten können somit Vergleiche zu theoretischen Berechnungen geführt und gegebenenfalls Modelle getestet werden [61...65]; bei Diskrepanzen ist es jedoch nicht immer leicht, die Ursache aufzudecken, da diese im theoretischen Ansatz stecken kann und/oder in Darstellungsfehlern bei der Auswertung.

In der vorliegenden Arbeit werden Messungen der reinen Rotationsspektren einiger zweiatomiger Moleküle aus der Gruppe der III_a-VII_a -Verbindungen beschrieben. Es sind Moleküle im $^1\Sigma$ -Grundzustand, deren theoretische Beschreibung der Spektren zufriedenstellend gelungen ist und die experimentell zu den am umfassendsten untersuchten Molekülen gehören. Die theoretische Grundlegung und die experimentellen Techniken bezüglich der Rotationsspektren kamen bereits in den 60er Jahren zu einem gewissen Abschluß [1,4,16,30]. Eine Reihe von Versuchen zur Deutung der aus den Spektren erhaltenen phänomenologischen Parameter beschränkte sich bisher meist auf gröbere Modelle [17, 18]. Nur für die leichten, sehr genau vermessenen Moleküle H_2 , HF und CO, deren Spektren schon im IR liegen [77...81], konnten bisher befriedigende theoretische Berechnungen erstellt werden.

Zuverlässige höhere Potentialkonstanten aus MW-Spektren gibt es seit etwa 1970 von den Alkalihalogeniden [19,20], und u.a. von Halogeniden des Aluminiums [21...24], Kupfers [25] und

einer Reihe von IV-VI-Verbindungen [26]. Diese systematischen experimentellen Untersuchungen werden hier auf schwere Moleküle der III-VII-Gruppe ausgedehnt.

Um höhere Rotationsquantenzahlen überhaupt zu erfassen, war es notwendig, bei Frequenzen um 100 GHz zu arbeiten; damit ergibt sich auch erst eine hinreichend kleine Aufspaltung der Quadrupol-HFS wenigstens der schwereren Moleküle.

Während Strahlungsquellen für 100 GHz inzwischen leicht erhältlich sind und der Bau einfacher Hochtemperatur-Absorptionszellen erprobt ist [27], konnte das 'übliche' Modulationsverfahren über den STARK-Effekt wegen der hohen Rotationsquantenzahlen nicht mehr angewendet werden. Hier wurde die von TÖRRING [28] weiterentwickelte Effektmodulation über die Sättigung mit Erfolg eingesetzt.

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, unter Zugrundelegung einer Reihenentwicklung des Potentials höhere Potentialkoeffizienten zu bestimmen. Durch den gewählten Frequenzbereich bei phasensynchronisiertem Klystron wurde eine erhöhte relative Meßgenauigkeit erzielt, die eine Rückbesinnung auf die Grenzen nahelegte, die durch den Potentialansatz und durch die Auswertemethode gegeben sind. So können Verletzungen der BORN-OPPENHEIMER-Näherung (B.O.N.) am Koeffizienten γ_{01} nachgewiesen werden; die Gültigkeitsbereiche verschiedener 'abgebrochener' Potentialentwicklungen werden miteinander verglichen.

Für die Verbindungen GaF, InF, TlF, TlCl, TlBr und TlJ werden signifikante Sätze von Ausgleichsparametern bestimmt, daraus Molekülkonstanten berechnet und deren systematische Tendenzen innerhalb der Gruppe dargestellt.

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

=====

Zur Bestimmung der Energieterme eines Moleküls muß die Schrödingergleichung des aus mehreren Kernen und Elektronen bestehenden Systems gelöst werden. Das führt bereits für zweiatomige Moleküle zu einem Vielteilchensystem, so daß Näherungen gesucht werden müssen.

Nach Abtrennung der nicht weiter interessierenden Translation des Molekülschwerpunktes wird als erster Schritt die Bewegung der Elektronen von der der Kerne separiert. Der Gesamthamiltonoperator enthält ausschließlich Coulombwechselwirkungen und lautet unter Vernachlässigung des Spins (i bezeichnet Elektronen-, k Kernkoordinaten):

$$(1) \quad H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + V(\vec{r}, \vec{R}) - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2$$

BORN und OPPENHEIMER setzten wegen des großen Unterschieds der Kernmassen m_k zur Elektronenmasse m_i eine Entwicklung von H nach m_i/m_k an und erhielten die Energie als Potenzreihe von $(m_i/m_k)^{1/4}$ [29].

2.1. Adiabatische Näherung

Im Rahmen der adiabatischen Näherung führt die äquivalente Separation der Wellenfunktion Ψ nach der Kern- und Elektronenbewegung (φ = Elektronen-, χ = Kernwellenfunktion):

$$(2) \quad \Psi = \varphi_n(\vec{r}_i; \vec{R}) \cdot \chi_n(\vec{R})$$

zu den Eigenwertgleichungen

$$(3) \quad H_0 \cdot \varphi_n(\vec{r}_i; \vec{R}) = U_n(\vec{R}) \cdot \varphi_n(\vec{r}_i; \vec{R})$$

($n = 0, 1, 2, \dots$ sind die Quantenzahlen des Elektronenzustandes), die für feste Kernabstände R gelöst werden [1,3]. Man erhält als zweiten Schritt mit dem Operator $T_k = \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_k^2$ der Kernenergie

die Operatorgleichung [29] :

$$(4) \quad [H_0 + T_k] \psi = U_n(R) \varphi_n \chi_{nk} + [T_k \chi_{nk}] \varphi_n + \text{Terme der Verletzung der B.O.N.}$$

H_0 enthält die ersten beiden Terme von Gleichung (1), also den Operator der kinetischen Energie der Elektronen und alle potentiellen Energiebeiträge aus Coulombwechselwirkungen, wobei die Elektronenkoordinaten bezüglich des Kernmassenschwerpunktes gemessen sind; $U_n(R)$ stellt eine Hyperfläche der Elektronenenergie dar und spielt die Rolle einer potentiellen Energie für die Kernbewegung. R ist als relative Koordinate der Kerne zueinander und der Verbindungsachse im Raum eingeführt.

Im folgenden interessiert für reine Rotationsspektren nur der Elektronengrundzustand ($n=0$) und hier speziell der Zustand $^1\Sigma$, also Moleküle, deren Elektronenbahndrehimpulse in Richtung der Kernverbindungsline sowie der Gesamtspin Null sind.

H enthält eine Reihe von Mischtermen, die gleichzeitige Differentiationen von Kern- und Elektronenwellenfunktionen erfordern, und Terme der Differentiation der Elektronenwellenfunktion φ_n nach dem Parameter R . Vernachlässigt man diese Terme von Gleichung (4), so dient

$$(5) \quad [T_k + U_n(R)] \chi_{nk} = E^{80} \chi_{nk}$$

als Bestimmungsgleichung für die Kernwellenfunktionen χ_{nk} . Die Elektronenenergie fungiert hier als Potential für die Kernbewegung. E^{80} kann man im wesentlichen als adiabatische Energie bezeichnen, denn da bei Änderungen des Kernabstandes R der Hamiltonoperator der Elektronen zeitabhängig wird, werden Elektronenübergänge nur dann nicht induziert, wenn die Änderung des Kernabstandes genügend langsam im Vergleich zur Elektronenbewegung verläuft.

2.2. Effektives Potential

Die Darstellung der kinetischen Energie T_k in sphärischen Koordinaten

$$(6) \quad T_k = -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \left[\frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{\sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\sin \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \Theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

legt eine Aufspaltung der Eigenfunktionen in einen vom Kernabstand R abhängigen Teil nahe und in einen nur von den Raumwinkeln Θ und φ abhängigen Teil. Mit dem Separationsansatz $\chi = \varrho(R) \cdot \Phi(\Theta, \varphi)$ und Drehimpulseigenwerten $\hbar^2 J(J+1)$ erhält man für die verbleibende radiale Wellenfunktion $\varrho(R)$ die Gleichung

$$(7) \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + U_n(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1) \right] \chi = E_R \chi$$

Das effektive Potential der Kernbewegung setzt sich demnach aus dem Potential $U_n(R)$ für festen Kernabstand und einem abstoßenden Teil $U_J(R)$ zusammen, der die Zentrifugalaufweitung des Moleküls für $J \neq 0$ berücksichtigt.

Die Energieniveaus können prinzipiell durch numerische Lösung von (7) erhalten werden, wenn der Verlauf des effektiven Potentials

$$U_{\text{eff}} = U_n(R) + U_J(R)$$

bekannt ist oder auch durch Lösung des vereinfachten Ansatzes für das nichtrotierende Molekül ($U_J=0$) und störungstheoretische Berechnung der Rotationseffekte. So ist beispielsweise die Rotationsenergie $E(J)$ für den Schwingungszustand (v) in erster Näherung [11]

$$E(J) = \hbar^2 \langle v | \frac{J(J+1)}{2\mu R^2} | v \rangle = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu} \langle v | \frac{1}{R^2} | v \rangle = B_v J(J+1)$$

und liefert für die Rotationskonstante B_v durch Vergleich mit dem starren Rotator die physikalische Interpretation als Erwartungswert des reziproken Trägheitsmoments.

DUNHAM[31] setzte für das Potential eine Reihenentwicklung nach $\xi = (R - R_e)/R_e$ um das Potentialminimum bei $R = R_e$ an:

$$(8) \quad U_n(R) = U_n(\xi) = \sum_i \alpha_i \xi^i = \alpha_0 \xi^2 (1 + \alpha_1 \xi + \alpha_2 \xi^2 + \dots)$$

$$(9) \quad U_J(R) = B_e \cdot J(J+1) \cdot (1 - 2\xi + 3\xi^2 - 4\xi^3 + \dots - \dots)$$

(mit $\alpha_1 \neq 0$, damit $U(\xi)$ ein Minimum bei $\xi = 0$ hat).

In quasiklassischer Näherung erhielt DUNHAM für die Energieeigenwerte von (7) die Darstellung

$$(10) \quad E_n(v, J) = h c \sum_{\ell, k} Y_{\ell k} (v + 1/2)^\ell [J(J+1)]^k = f(B_e, \alpha_i)$$

wobei E_n durch die Normierung $U_n(R=R_e)=0$ keine Elektronenenergie mehr enthält. Die Termwerte des Rotationsschwingungsspektrums sind daraus über

$$(11) \quad G(v, J) = \frac{1}{h c} \cdot \{ E''(v'', J'') - E'(v', J') \}$$

erhältlich. Für das reine Rotationsspektrum gelten die Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlung in Absorption: $v'' = v'$ und $J'' = J' + 1$.

Im allgemeinen wird die Wellenfunktion des Moleküls - ausgehend vom Produktansatz (2) - durch

$$(12) \quad \psi = \sum_n c_{nk} \cdot \chi_{nk} \cdot \varphi_n$$

dargestellt, mit χ_{nk} und φ_n aus dem vollständigen Satz der Eigenfunktionen nach (3) und (5). Eigenzustände sind durch bestimmte Sätze von c_{nk} charakterisiert; im allgemeinen Fall erhält man eine Beimischung höher angeregter Elektronenzustände. Damit wird die adiabatische Näherung verlassen.

Störungstheoretische Berücksichtigung der bisher vernachlässigten Mischterme führt desweiteren zu kleinen Energiekorrekturen, so daß DUNHAM-Koeffizienten Y_{1k} eine etwas modifizierte Bedeutung erhalten. Hierzu sei auf die Literatur verwiesen [26, 31, 32]; vgl. auch Teil 7.1..

2.3. Potentialansätze

Annahmen über die potentielle Energie $U(R)$ eines Moleküls sind notwendig, wenn man die Lösungen der Eigenwertgleichungen für die Kernwellenfunktionen sucht (vgl. Gl.(7)). Durch Vergleich der so gefundenen Energieseigenwerte mit spektroskopischen Messungen können auch Potentialansätze verifiziert werden.

Der Rechenaufwand ist jedoch erheblich und man ist - außer in den einfachsten Fällen - auf Näherungslösungen angewiesen. Hier sollen nur einige halbtheoretische Potentialansätze vorgestellt werden, die Ausgangspunkt für die quantentheoretische Berechnung von Moleküleigenschaften sein können. Empirische Erkenntnisse sollen so Anregungen zu neuen Ansätzen für die theoretische Behandlung liefern.

Das Potential kann nicht unmittelbar gemessen werden, sondern wird aus den verschiedensten Moleküleigenschaften erschlossen. Dies sind für kleine Kernabstände z.B. Streuquerschnitte von Atomen und Ionen bei Stoßreaktionen. Mittel- und langreichweitige Wechselwirkungen werden in spektroskopischen und physikalisch-chemischen Untersuchungen erfaßt (Viskosität, Molwärme, Polarisierbarkeit etc.). Einige Beispiele werden bei den 'empirischen Potentialen' angeführt. Man erhält Potentiale mit entsprechend unterschiedlichem Gültigkeitsbereich.

Eine übersichtlichere Einteilung läßt sich nach den theoretischen Ansätzen durchführen; die wesentlichsten Verfahren sind:

1. Die Methode nach RYDBERG, KLEIN und REES. Aus den beobachteten Schwingungsspektren werden die 'klassischen Umkehrpunkte' und in WKB-Näherung die Eigenfunktionen bestimmt. Man erhält diskrete Punkte der Potentialkurve, zwischen denen analytisch oder graphisch fortgesetzt wird. Soweit hinreichend genaue Messungen vorliegen, wird diese Kurve gewöhnlich als Test für nach anderen Verfahren bestimmte Potentialkurven benutzt [33...35].

2. Die Einführung 'empirischer Potentiale' beruht meist auf

möglichst einfachen physikalischen oder mathematischen Darstellungen, die den erwarteten Potentialverlauf qualitativ wiedergeben sollen; sie geben kein besonders genaues Abbild des 'wirklichen' Potentials, erlauben aber aufgrund ihrer überschaubaren Konstruktionen leicht Vergleiche zwischen verschiedenen Molekülen und gestatten Eigenschaften ähnlicher Systeme vorauszusagen.

Ihr Anwendungsbereich ist meist durch die geringe Anzahl freier Parameter beschränkt. Einige Beispiele sollen die recht unterschiedlichen Ansätze demonstrieren.

3. Reihenentwicklungen des bindenden Potentials um das Potentialminimum haben den Vorzug, prinzipiell beliebig viele Parameter für eine Anpassung zur Verfügung zu stellen. Im Gegensatz zu vielen empirischen Potentialfunktionen lassen sich aber keine analytischen Eigenfunktionen bestimmen. Das bekannteste Beispiel ist wohl der bereits erwähnte Ansatz von DUNHAM.
4. Störungstheoretische Näherungen sind prinzipiell für alle Potentialansätze möglich. Auf einfachere Funktionen, z.B. das MORSEpotential angewandt, ergibt sich der Vorteil des MORSEpotentials, analytische Lösungen für die Wellenfunktionen zu liefern, doch stehen jetzt mehr Parameter für eine Anpassung zur Verfügung.

Die störungstheoretische Erweiterung wurde von HUFFAKER und DWIWEI [36,37] am "gestörten MORSE-Oszillator" durchgeführt. Da schon das MORSE-Potential das Rotations-Schwingungs-Verhalten des elektronischen Grundzustands meist gut beschreibt, stellt diese Methode eine Alternative zu den Reihenentwicklungen dar. Die Berechnung der Störungsparameter erfolgt iterativ.

2.3.2. Halbempirische Potentiale

Zur potentiellen Energie eines Moleküls tragen verschiedene Kräfte mit unterschiedlicher Reichweite bei. Einzelne Teilstücke des Potentialverlaufs können deshalb mit einiger Genauigkeit aus der oder den in diesem Bereich vorherrschenden Wechselwirkungen erschlossen werden. Diese Betrachtung erlaubt relativ einfache Potentialansätze, die aber meistens auf bestimmte Klassen von Molekülen beschränkt bleiben.

So wurde z.B. das Potential von BORN und MAYER [29,45]

$$U(R) = A e^{-aR}$$

aufgestellt, um die Abstoßungskräfte in ionischen Kristallen zu beschreiben. Es wird zur Beschreibung von Wechselwirkungen mit kurzer Reichweite herangezogen ($R < R_0$), also beispielsweise bei Streuexperimenten.

Langreichweitige Kräfte zwischen den Atomen werden fast ausschließlich auf die Wirkung der Valenzelektronen zurückgeführt, führen für nichtionische Bindungen zu VAN DER WAALS-Kräften und drücken sich in Eigenschaften wie Polarisierbarkeiten, Viskosität, Molwärmen und Kristalleigenschaften aus [29,45...47].

Van der Waals-Kräfte nehmen etwa mit R^{-6} ab, was z.B. durch den zweiten Term im Potentialansatz von BUCKINGHAM berücksichtigt wird [29]: $U(R) = A \cdot e^{-aR} - B \cdot R^{-6}$

und auch in dem Potenzreihenansatz von LENNARD und JONES [45]

$$U(R) = A_n R^{-n} - A_m R^{-m}$$

Mit $(n,m)=(6,12)$ wurde das Lennard-Jones Potential ursprünglich zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Edelgasen entwickelt.

Für spektroskopische Anwendungen besitzen diese Potentiale meistens nicht genügend viele Parameter, um genauere Messungen hinreichend gut anpassen zu können. Umgekehrt lassen sich aus genauer bestimmten Potentialen (spektroskopische Methoden) Größen wie Polarisierbarkeit, Viskosität, Bindungsenergie etc.

nur im Rahmen eben dieser Näherung bestimmen und damit nicht so genau wie über direkte Messungen.

Ein anderer Zweig halbtheoretischer Potentiale geht von einfachen mathematischen Modellen aus. Das Grenzverhalten $U(R \rightarrow \infty)$ und $U(R=0)$ wird vorgegeben und nach möglichst bequem zu handhabenden geschlossenen Ausdrücken gesucht. Das Potential von KRATZER [29]

$$(13) \quad U(R) = k \left[-A(R_e/R) + B(R_e/R)^2 + C(R_e/R)^3 \right]$$

ist hier zu nennen und vor allem das MORSE-Potential

$$(14) \quad U(R) = D_e \left[1 - e^{-a(R-R_e)} \right]^2$$

Mit analytischen Potentialen dieser Art lassen sich dann zwar Wellenfunktionen berechnen, doch wird die einfache Handhabung wieder damit erkaufte, daß nicht hinreichend viele Anpassparameter für genauere Messungen zur Verfügung stehen.

2.3.3. Reihenentwicklungen

Mit den Methoden der Molekülspektroskopie werden Eigenschaften in der Nähe des Gleichgewichtsabstandes ($R=R_e$) erfaßt. Für diesen Bereich eignen sich daher Reihenentwicklungen

$$U(R) = U(R_e) + k(R-R_e)^2 + b(R-R_e)^3 + c(R-R_e)^4 + \dots$$

Die erste Ableitung $U'(R)$ muß bei $R=R_e$ verschwinden, die höheren Ableitungen sind Kraft- bzw. Anharmonizitätskonstanten. Prinzipiell sind beliebig viele Koeffizienten zugelassen. Für die Praxis ist bedeutsam, daß durch Hinzunahme höherer Potenzen von $(R-R_e)$ auch vorhergehende Koeffizienten beeinflusst werden [11...15].

Ein Nachteil einer Reihenentwicklung liegt darin, daß sie auch bei Bestimmung sehr vieler Entwicklungskoeffizienten nur für einen beschränkten Bereich $R_1 < R_e < R_2$ gültig ist [38,49].

Das DUNHAM-Potential - entwickelt nach $\xi = (R-R_e)/R_e$ - konvergiert wegen des Pols bei $R=0$ (nach physikalischer Voraussetzung) nur für $R < 2R_e$.

Mehrere zum DUNHAM-Potential alternative Reihenentwicklungen zeigen für große Kernabstände R ein besseres Konvergenzverhalten. So wird das Potential von SIMONS, PARR und FINLAN (SPF) nach $\eta = (R - R_e)/R$ entwickelt [39]:

$$(15) \quad U(\eta) = b_0 \eta^2 \cdot [1 + \sum b_i \eta^i]$$

Das SPF-Potential oszilliert für $R < R_e$, so daß eine hinreichend schnelle Konvergenz nur für $R > R_e/2$ angegeben werden kann.

Die von THAKKAR [38] vorgeschlagene Reihenentwicklung

$$(16) \quad U(\lambda) = e_0(p) \cdot \chi^2(p) [1 + \sum e_n(p) \cdot \chi^n(p)]$$

mit $\lambda = 1 - (R_e/R)^p$ läßt sich über den Parameter p "optimieren". Im optimierten Fall stellen die Ableitungen d^2U/dR^2 und d^3U/dR^3 die ersten beiden Kraftkonstanten exakt dar, und es ist $e_1 = 0$ und $p = -a_1 - 1$, wobei a_1 der zweite Koeffizient der DUNHAM-Entwicklung ist.

Diese Reihe konvergiert schnell für größere Kernabstände R , für kleine R hinreichend schnell aber nur solange $R > R_e/2^{1/|p|}$. Da für die meisten Moleküle $p \approx 2$ gilt, ist der Konvergenzbereich zu kleineren R hin hier noch beschränkter als beim SPF-Potential.

3. VERSUCHSPLANUNG =====

Das Ziel dieser Arbeit, ist durch genauere mikrowellenspektroskopische Messung von Rotationsspektren zweiatomiger Moleküle höhere Koeffizienten einer Reihenentwicklung des Potentials zu bestimmen und damit systematische Vergleiche verschiedener Molekülklassen zu ermöglichen.

Zur Erhöhung der Meßgenauigkeit wurde ein Spektrometer für Messungen bis 110 GHz aufgebaut, das die gleiche absolute Frequenzmeßgenauigkeit haben sollte, wie sie bei Starkeffektspektrometern im Bereich 10...40 GHz erreicht wurde.

Die Erprobung eines neuen Spektrometers und eines neuartigen Modulationsverfahrens (s.Kap.4), sowie die Absicht, eine ganze Klasse von Molekülen zu erfassen, legte nahe, Moleküle zu untersuchen, von denen schon MW-Spektren bekannt sind. Dabei ist die Untersuchung schwererer Moleküle für dieses Verfahren besonders erfolgversprechend, da hier höher angeregte Rotations- und Schwingungszustände erfaßt werden können.

Durch diesen experimentellen Rahmen ist das weitere Vorgehen und der Umfang der Untersuchungen im wesentlichen bestimmt.

3.1. Molekülklasse

Die Wahl der Molekülklasse fiel auf die III-VII-Verbindungen. In dieser Gruppe lagen bereits eine Reihe MW-spektroskopischer Messungen aus diesem Institut vor. Bei vergleichbaren Linienbreiten sollte durch den höheren Frequenzbereich das Auflösungsvermögen um den Faktor 5...20 gesteigert werden können, so daß tatsächlich Informationen über höhere Y_{1k} zu erwarten waren. Die Molekülklasse bietet sich zum Vergleich mit den verhältnismäßig genau gemessenen Alkalihalogeniden an, sowie zu den zur gleichen Zeit im Hause untersuchten isoelektronischen IV-VI-Verbindungen.

Bei Frequenzen über 100 GHz liegen genügend hohe Rotations-Übergänge vor, so daß eine Quadrupol-Hyperfeinstruktur für viele Moleküle nicht mehr aufgelöst wird und günstigstenfalls nur noch geringe Linienverbreiterungen der ungestörten Rotationsübergänge verursachen sollte. Da die meisten Atome dieser Gruppen Kernspins $\gg 3/2$ haben, die Quadrupol-HFS auch meist sehr genau ausgemessen ist, läßt sich recht gut voraussagen, bei welchen Molekülen Messungen bei 100 GHz einen Informationsgewinn versprechen.

Bei Arbeitstemperaturen um 300°C und Drucken um $10^{-3} \dots 10^{-2}$ Torr wird die Linienbreite (der Einzellinie) durch die Druckverbreiterung bestimmt. Deshalb wurde die Temperatur stets so niedrig wie möglich eingestellt. Außerdem sollten auf diese Weise dämpfende Substanzniederschläge im nicht beheizten Teil der Meßzelle gering gehalten werden. Geringe Temperaturerhöhungen wurden vorgenommen, um hohe Schwingungszustände zu erreichen.

3.2. Zielgrößen

Meßgrößen sind die Übergangsfrequenzen (f_i) eines Rotationsübergangs in einem bestimmten Schwingungszustand (v). Zielgrößen sind einerseits geeignete spektroskopische Konstanten (Y_{1k}), aus denen sich die Übergangsenergie (ΔE) berechnen läßt und für die ein definierter funktioneller Zusammenhang $f_i = f(\Delta E_i)$ angenommen wird.

Über das Potential $U = f(R_e; a_i)$ bestehen andererseits enge Relationen zwischen den Y_{1k} und den Potentialkonstanten a_i . Diese, für die Charakterisierung des einzelnen Moleküls wichtigen Konstanten a_i sind hier die eigentlichen Zielgrößen. Sie werden über die bekannten Relationen aus den Y_{1k} berechnet.

3.3. Ausgleichsrechnung

Durch die Messung erfolgt eine Zuordnung einzelner Punkte mit den Quantenzahlen (J, v) zu Funktionswerten $f_i(J, v)$, den Übergangsfrequenzen. Da die Funktion f_i prinzipiell unbekannt ist, wird nach einer solchen Ersatzfunktion $g_i(J, v)$ gesucht, die wie die Funktion $f_i(J, v)$ innerhalb der Streuung s an den Meßpunkten vorbeiführt:

$$\left| g_i(J, v) - f_i(J, v) \right| < k \cdot s \quad \text{mit } k \approx 1 \text{ ('Schranke')}$$

Nach der Fehlertheorie erfüllt diese Forderung am besten die Funktion, für welche die Summe der Quadrate der Abweichungen am kleinsten ist:

$$\sum_i \left[g_i(J, v) - f_i(J, v) \right]^2 = \text{Minimum}.$$

Die Wahl der Ersatzfunktion g_i ist im Prinzip willkürlich. Bei der angestrebten Meßgenauigkeit kam nur die Auswertung durch eine analytische Funktion mit einer hinreichenden Anzahl Parameter in Frage. Hierfür bietet sich z.B. die Darstellung der Energie nach DUNHAM an:

$$g_i(J, v) = E''(J+1, v) - E'(J, v)$$

Aus Gleichung (10) erhält man explizit

$$\begin{aligned} (17) \quad g_i(J, v) = & 2(J+1) \cdot \{ Y_{01} + Y_{11}(v+1/2) + Y_{21}(v+1/2)^2 + \dots \} \\ & + 4(J+1)^3 \cdot \{ Y_{02} + Y_{12}(v+1/2) + Y_{22}(v+1/2)^2 + \dots \} \\ & + (J+1)^3 \cdot \{ Y_{03} + Y_{13}(v+1/2) + \dots \} \cdot \{ (J+2)^3 - J^3 \} \\ & + (J+1)^4 \cdot \{ Y_{04} + \dots \} \cdot \{ (J+2)^4 - J^4 \} \\ & + \dots \end{aligned}$$

Da sich die Potentialkonstanten nach den Reihenansätzen von SIMONS/PARR/FINLAN (15) bzw. von THAKKAR (16) alle aus den Koeffizienten Y_{lk} dieses Ausdrucks bestimmen lassen, bot sich keine echte Alternative für (17) an (siehe hierzu auch [36, 50...52]).

Eine Ausgleichsrechnung [14, 15, 40, 41] kann nur angewendet werden, wenn die Anzahl n der Beobachtungen f_i größer ist als die Anzahl k der zu bestimmenden Parameter y_q . Da damit ein

Überbestimmtes lineares Gleichungssystem vorliegt, ist im allgemeinen

$$(18) \quad v_i = \sum_{q=1}^k a_{iq} (J, v) \cdot y_q - f_i (J, v)$$

von Null verschieden. Mit den zu $\vec{v}$ transponierten Vektoren $\vec{v}'$

$$\vec{v}' = (v_1, v_2, \dots, v_n)$$

$$\vec{f}' = (f_1, f_2, \dots, f_n)$$

$$\vec{y}' = (y_1, y_2, \dots, y_k) \text{ etc., sowie den Matrizen}$$

$$A = (a_{ik}) \quad \text{etc.}$$

läßt sich das System der Fehlergleichungen (18) schreiben :

$$\vec{v} = A \cdot \vec{y} - \vec{f}$$

Die kleinste Summe der Fehlerquadrate $(\vec{v}'\vec{v})$ wird erhalten, wenn

$$A' \vec{v} = \vec{0}$$

ist, woraus sich das System der Normalengleichungen ergibt :

$$(19a) \quad A' A \cdot \vec{y} = A' \vec{f}$$

Für reguläre Matrizen A lautet der Lösungsvektor

$$(20) \quad \vec{y} = (A' A)^{-1} \cdot A' \cdot \vec{f} = Q \cdot \vec{f}$$

Mit $\vec{q}^{(i)}$ als i-tem Zeilenvektor der Matrix Q läßt sich die Varianz des i-ten Parameters

$$(21) \quad y_i = \sum_{n=1}^n q_{in} \cdot f_n$$

somit darstellen als

$$(22) \quad \sigma^2(y_i) = \sigma_f^2 \cdot \vec{q}^{(i)} \vec{q}^{(i)'} = \sigma_f^2 \cdot Q_{ii}$$

wobei Q_{ii} das i-te Diagonalelement der Matrix $(A' A)^{-1}$ ist.

$$(23) \quad \sigma_f^2 = \frac{(\vec{v}'\vec{v})}{n-k}$$

ist die Varianz der Einzelmessung.

In der Praxis wurden die Einzelmessungen mit $p_i = (1/\Delta f_i)^2$ gewichtet. Für Δf_i wurde 1/10 der Halbwertsbreite der Einzelinie eingesetzt. Prinzipiell bleiben obige Betrachtungen damit erhalten, nur ist $v'v$ durch $v'Pv$ zu ersetzen, mit der Gewichtsmatrix

$$P = \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & p_n \end{pmatrix}$$

Für die Normalengleichung wird damit erhalten :

$$(19b) \quad A'PA\vec{y} = A'P\vec{f}$$

Wie aus (17) zu ersehen ist, sind die Koeffizienten a_{ik} der Matrix A nur von Rotations- und Schwingungsquantenzahlen J und v abhängig. Wir haben hiermit die Möglichkeit, aus einem vorgegebenen Satz von Quantenzahlen schon vor der Messung Aussagen über die Standardabweichung $\sigma(y_i)$ der Koeffizienten y_i zu machen.

Dieser Test kann eingesetzt werden, um abzuschätzen, welche Genauigkeitsänderung die Hinzunahme weiterer Messungen einbringt.

3.4. Fehlerangaben und -fortpflanzung

Eine Ausgleichsrechnung bestimmt einen Satz korrelierter Größen. Im Gegensatz zur Fehlerbestimmung unabhängiger Größen müssen Genauigkeitsangaben hier sehr kritisch betrachtet werden.

1. Im allgemeinen enthält $(\vec{v}'\vec{v})$, die Summe der Quadrate der Abweichungen der gemessenen von den 'ausgeglichenen' Größen, nicht nur die Meßfehler, sondern auch Darstellungsfehler.

Die Varianz des einzelnen Ausgleichsparameters, gegeben durch die Gleichungen (22) und (23), muß unter diesem Gesichtspunkt gewertet werden.

2. Die Korrelation der Anpassungsparameter äußert sich darin, daß die Hinzunahme weiterer Parameter sowohl Größe als auch Varianz vorhergehender Parameter beeinflusst.

Auf Grund dieser Abhängigkeiten muß für die Berechnung des Fehlers s_g einer neuen Größe g, die eine Funktion der Ausgleichsparameter y_i ist, das verallgemeinerte Fehlerfortpflanzungsgesetz angewendet werden. Hierzu werden außer den Varianzen auch die Kovarianzen der y_i benötigt, also nicht-diagonale Elemente der Fehlermatrix Q (siehe Gleichung (20)).

Der Fehler der Funktion $g = g(y_1, y_2, \dots, y_k)$ der korrelierten Variablen y_i ist gegeben durch

$$\sigma_g^2 = \sigma_i^2 \sum_{i,j} \left(\frac{\partial g}{\partial y_i} \right) \left(\frac{\partial g}{\partial y_j} \right) Q_{ij}$$

Für $i \neq j$ stellt Q_{ij} ein nichtdiagonales Matrixelement der Fehlermatrix $(A'A)^{-1}$ dar. Die Größe der Korrelation zweier Größen y_i, y_j läßt sich durch den Korrelationskoeffizienten

$$(24) \quad r_{ij} = \frac{Q_{ij}}{(Q_{ii} Q_{jj})^{1/2}} \quad -1 \leq r_{ij} \leq +1$$

beschreiben. Damit läßt sich der Einfluß der Korrelationen auf den Fehler von g durch den zweiten Teil von Gleichung (25) beschreiben :

$$(25) \quad \sigma_g^2 = \sum_i \left(\frac{\partial g}{\partial y_i} \right)^2 \sigma_i^2 + \sum_{i \neq j} \left(\frac{\partial g}{\partial y_i} \right) \left(\frac{\partial g}{\partial y_j} \right) r_{ij} \sigma_i \sigma_j$$

3. Läßt man genügend viele frei wählbare Parameter zu, so kann $(\hat{v}'\hat{v})$ immer beliebig klein gemacht werden. Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß die Ausgleichsfunktion beliebig gut durch alle Meßpunkte geht; vielmehr sollte die nach (22) berechnete Standardabweichung mit der Streuung der einzelnen Meßpunkte vergleichbar sein. Es gilt die Regel, die Anzahl der Ausgleichsparameter dabei auf ein Mindestmaß zu beschränken. Als Testgröße für die Hinzunahme weiterer Parameter wird die Varianz der Einzelmessung benutzt.

3.5. Auswertung und Abbruchskriterien

Im vorigen Abschnitt wurde bereits angedeutet, daß die Auswahl und die Anzahl der Ausgleichsparameter in gewissem Sinne freisteht. Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, muß aber nach dem gleichen Schema ausgewertet werden, was hier festgelegt wird.

Die Absorptionsspektren werden mit einer gewichteten Ausgleichsrechnung an eine Darstellung der Übergangsenergie nach DUNHAM (entsprechend Gleichung (17)) angepaßt. Die Anpassung erfolgt schrittweise an vier bis acht Koeffizienten, wobei laufend betragsmäßig kleinere Koeffizienten hinzugenommen werden. Das legt die Reihenfolge

$Y_{01}, Y_{11}, Y_{21}, Y_{02}; \dots Y_{31}; \dots Y_{12}; \dots (Y_{41}); \dots Y_{22}$ nahe. Es kann vorkommen, daß sich (bei diesem speziellen Datensatz) z.B. Y_{12} als signifikant erweist, Y_{31} aber nicht mehr. Deshalb wurde teilweise erst an den Satz $Y_{01} \dots Y_{02}, Y_{12}$ angepaßt, im nächsten Schritt dann Y_{31} hinzugenommen und geprüft, ob Y_{31} noch als signifikant anzusehen ist (siehe GaF).

Nach DUNHAM sind die Koeffizienten

$$Y_{03} = f(B_e, \omega_e, a_1) \quad \text{und}$$

$$Y_{13} = f(B_e, \omega_e, a_1, a_2, a_3)$$

durch die übrigen Y_{1k} bestimmt. Sie wurden deshalb aus den übrigen Y_{1k} berechnet und als Korrekturen in die Ausgleichsrechnung eingefügt, und zwar auch dann, wenn die Anpassung dadurch nicht merklich verändert wurde.

Signifikanztests können auf mehreren Stufen durchgeführt werden. Die erste Frage ist auf den Abbruch der Koeffizientenreihe gerichtet : wenn die Hinzunahme eines weiteren Parameters die Streuung der Anpassung nicht verkleinert, ist sie sicher nicht gerechtfertigt. - Auf diese Weise wurde die jeweils maximale Anzahl Parameter bestimmt, die unter "Meßergebnisse" aufgeführt ist.

Ein bestimmter Parameter Y kann dann als von Null verschieden angesehen werden, wenn der Zufallsbereich die Null nicht enthält; d.h. wenn $|Y| - t_{\alpha; n} \cdot \Delta Y > 0$. Hierbei ist ΔY die Streuung von Y und $t_{\alpha; n}$ die Signifikanzschranke der STUDENT-Verteilung zur Wahrscheinlichkeit α . Für eine große Anzahl von Daten wird für $t_{\alpha; n}$ die Fraktile der Normalverteilung u_α genommen ($u_\alpha = 1,96$ für $\alpha = 5\%$). Die 'Irrtumswahrscheinlichkeit' α ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, eine gültige Nullhypothese zu verwerfen [15, 41, 44].

Dieses Vorgehen kann jedoch die Aussage liefern : $Y \neq 0$, obwohl der entsprechende Koeffizient keinen meßbaren Einfluß mehr ausübt. Aufgrund der gegenseitigen Abhängigkeit der Ausgleichsparameter (die durch die Korrelationskoeffizienten beschrieben wird) kann zudem ein "meßbarer Einfluß" vorgetäuscht werden; am Beispiel TlCl wird im Anhang C gezeigt, wie die Ergebnisse einer Ausgleichsrechnung durch Berücksichtigung zu vieler Parameter verändert werden und welche Fehlschlüsse dann gemacht werden können.

Prinzipiell wird deshalb nicht der meßbare Einfluß eines hinzugenommenen Ausgleichsparameters betrachtet, sondern die Änderung der Varianz s^2 , und zwar vergleicht man die Varianz der Einzelmessung mit der Varianz der Ausgleichsrechnung. Die Entscheidung auf Signifikanz kann über den χ^2 -Test erfolgen oder, im vorliegenden Fall bequemer, über die F-Verteilung nach FISCHER [15, 41, 42] .

Danach sind die Varianzen s_1^2 und s_2^2 zweier normalverteilter Zufallsvariablen mit den Stichprobengrößen n_1 bzw. n_2 nur dann als verschieden voneinander anzusehen, wenn

$$(26) \quad \frac{s_1^2}{s_2^2} > F(n_1, n_2; \alpha) \quad (\alpha = \text{Irrtumswahrscheinlichkeit})$$

Die Größe $F(n_1, n_2; \alpha)$ liegt tabelliert vor.

Bei unbekannter Streuung der Einzelmessung kann stattdessen näherungsweise der geschätzte Fehler der Einzelmessung eingesetzt werden.

Wie die Auswertung jedoch zeigte, ist die Schätzung des Meßfehlers mit 1/10 Halbwertsbreite der Linien offenbar zu groß. Der F-Test wurde deshalb in der Weise variiert, daß die Hinzunahme eines weiteren Parameters nur dann als signifikant angesehen werden soll, wenn das Verhältnis aufeinanderfolgender Varianzen den Wert $F(n, n; \alpha)$ überschreitet.

Um möglichst viele Koeffizienten bestimmen zu können, wurde mit $\alpha = 0,20$ eine hohe Irrtumswahrscheinlichkeit in Kauf genommen. Bei 100 Meßwerten bedeutet $\alpha = 0,20$, daß sich durch die Hinzunahme eines weiteren Parameters die Varianz um 14 % verringern muß, wenn dieser Parameter noch als signifikant angesehen werden soll.

3.6. Potentialkonstanten

Aus den Ausgleichsparametern Y_{lk} werden dann (unter Berücksichtigung der Korrelationen) die Potentialkonstanten der Reihenentwicklung nach DUNHAM berechnet. Die verwendeten Bestimmungsgleichungen sind im Anhang B angegeben.

Mit $\epsilon^2 := B_e^2/\omega_e^2 \approx -Y_{02}/4Y_{01}$ bestehen folgende funktionale Abhängigkeiten, wobei jeweils nur der niedrigste Term in ϵ^k berücksichtigt wird:

$$Y_{01} = B_e (1 + \epsilon^2 f(a_1 \dots a_3))$$

$$Y_{11} = f(B_e \epsilon; a_1)$$

$$Y_{21} = f(B_e \epsilon^2; a_1 \dots a_3)$$

$$Y_{02} = f(B_e \epsilon^2)$$

$$Y_{31} = f(B_e \epsilon^3; a_1 \dots a_5)$$

$$Y_{12} = f(B_e \epsilon^3; a_1, a_2)$$

$$Y_{03} = f(B_e \epsilon^4; a_1)$$

$$Y_{13} = f(B_e \epsilon^5; a_1 \dots a_3)$$

$$Y_{41} = f(B_e \epsilon^4; a_1 \dots a_7)$$

$$Y_{22} = f(B_e \epsilon^4; a_1 \dots a_4)$$

Die expliziten Funktionen der Y_{lk} können der Arbeit von DUNHAM [31] oder [3,4] entnommen werden.

Da $\epsilon^2 = 10^{-6} \dots 10^{-7}$ für die hier gemessenen Moleküle ist, ergibt sich die angeführte Reihenfolge für die Bestimmung der Koeffizienten. Zur Berechnung der Potentialkonstanten ist diese Reihenfolge leider nicht besonders günstig. So werden zur Berechnung von a_1 die Koeffizienten Y_{01}, Y_{02}, Y_{11} benötigt. Bei den vorliegenden Quantenzahlen J, v wird dann auch der Koeffizient Y_{21} bestimmt. Y_{21} kann bezüglich der Potentialkonstanten aber erst ausgewertet werden, wenn Y_{12} bekannt ist. Dazu muß jedoch zuvor Y_{31} in die Ausgleichsrechnung einbezogen werden, etc.

Daher läßt sich aus den so erhaltenen Konstanten $B_e, \omega_e, a_1 \dots a_3$ das Rotationsspektrum nicht mit der ursprünglichen Genauigkeit

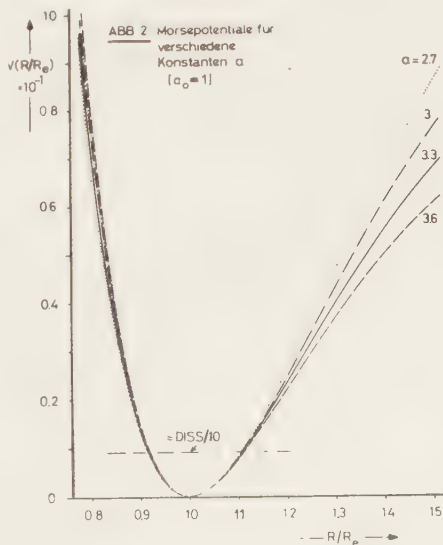
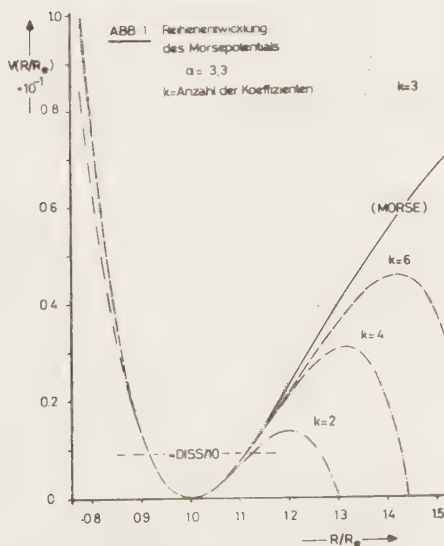
rekonstruieren. Ergänzende Informationen werden - soweit bekannt - durch die Koeffizienten $Y_{\ell 0}$ des reinen Schwingungsspektrums gegeben, wobei die $Y_{\ell 0}$ nur von $2^{\ell-1}$ Konstanten a_i abhängen.

(Für die gemessenen III-VII-Verbindungen lagen diese Angaben nicht oder nicht genügend genau vor; es konnten dafür umgekehrt einige Y_{20} und Y_{30} vorausgesagt werden.)

Die in den Reihenentwicklungen nach SIMONS, PARR und FINLAN [39] bzw. nach TRAKKAR [38] auftretenden Koeffizienten b_i bzw. $e_i(p)$ stehen zu den DUNHAM-Potentialkoeffizienten in linearen Beziehungen. Beispielsweise gilt für die ersten drei Konstanten (für $p=2$):

$$\begin{aligned} b_1 &= a_1 + 2 & e_1 &= a_1/2 + 3/2 \\ b_2 &= a_2 + 3a_1 + 3 & e_2 &= a_2/4 + 9/8a_1 + 87/48 \\ b_3 &= a_3 + 4a_2 + 6a_1 + 4 & e_3 &= a_3/8 + 3e_2 - 51/16e_1 + 11/8 \end{aligned}$$

Die Berechnung dieser Potentialkonstanten erfolgt somit jeweils aus dem gleichen Satz von Ausgleichsparametern Y_{1k} , ergibt hinsichtlich der Abhängigkeit von den Y_{1k} also keine prinzipielle Verbesserung. Die a_i (DUNHAM) werden deshalb stellvertretend für andere Entwicklungskoeffizienten bestimmt.



Da es hier im wesentlichen auf den Bereich um $R=R_e$ ankommt, sind die verschiedenen Ansätze auf $U(R_e)=0$ normiert, d.h. $a_0 = 1$. In Abbildung 1 wird die abgebrochene Potenzreihenentwicklung des MORSE-Potentials mit 1, 2, 3 bzw. 5 Koeffizienten (und a_0) benutzt (vgl. S. 16), um das Verhalten einer entsprechend abgebrochenen DUNHAM-Entwicklung zu demonstrieren.

Für $R > R_e$ überwiegt bald der Beitrag des Koeffizienten zur höchsten Potenz von ξ und läßt das Potential gegen $\pm \infty$ divergieren. Eine hinreichend gute Approximation ist auf einen relativ engen Bereich ($\pm 0,25 \cdot R_e$) um die Gleichgewichtslage ($R=R_e$) beschränkt.

Um den Einfluß des Koeffizienten a zu veranschaulichen sind in Abb. 2 MORSE-Potentiale für verschiedene Potentialkonstanten a dargestellt. Ein Vergleich beider Abbildungen liefert Hinweise auf das Verhalten der Konstanten einer DUNHAM-Entwicklung.

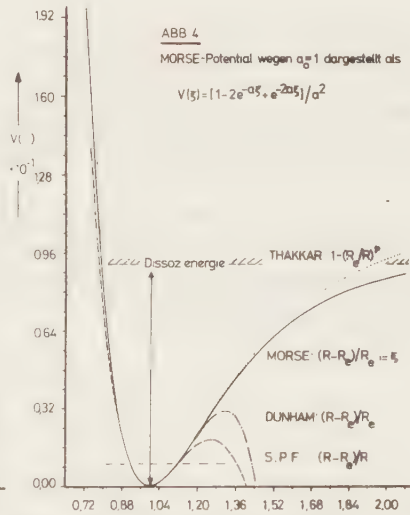
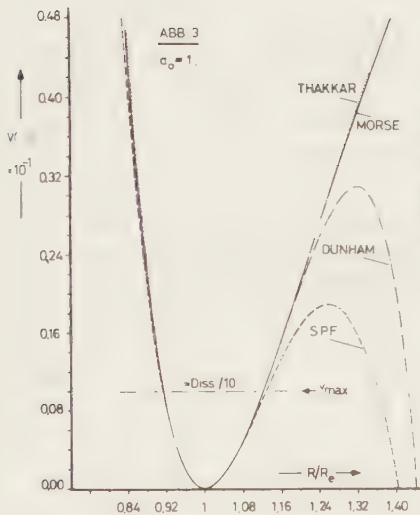
Angenommen, die Potentialkurve verläuft für $R < R_e$ steiler als es die MORSE-Funktion angibt. Für das DUNHAM-Potential mit 'freier Verfügbarkeit' über die Konstanten $a_i(D)$ würde dann im Vergleich zu den Konstanten der Potenzreihenentwicklung des MORSE-Potentials $a_i(M)$ folgendes Verhalten erwartet werden :

1. $a_1(D) = -a_1(M)$ (per def.)
2. $a_2(D) > a_2(M) = 7/12 \cdot a^2$ (bewirkt steileren Verlauf für $R < R_e$)
3. $a_3(D) < a_3(M) = -a^3/4$ (kompensiert den nach 2. zu steilen Verlauf für $R > R_e$)

In diesem Sinne werden später die ermittelten Konstanten $a_i(D)$ mit entsprechenden $a_i(M)$ verglichen; dieser Vergleich erscheint auch deshalb sinnvoll, weil die MORSE-Funktion häufig eine gute Näherung für die Potentialfunktion abgibt.

Ergänzend zu diesen Betrachtungen wird in Abb. 3 und Abb. 4 dargestellt, in welchem Bereich des Kernabstandes die aus je-

weils drei Konstanten konstruierten Potentialkurven einer Entwicklung nach DUNHAM (Parameter ξ) bzw. SPF (η) bzw. THAKKAR (λ , $p=-a_1-1$) die MORSE-Funktion hinreichend approximieren. Die Konstanten werden dazu über die genannten Relationen aus den entsprechenden a_i (MORSE) berechnet.



Reihenentwicklungen mit jeweils 4 Koeffizienten, die aus den Koeffizienten einer Darstellung des MORSE-Potentials als Potenzreihe berechnet werden (mit $a=3.3$)

4. EXPERIMENTELLER AUFBAU

Die grundlegende apparative Entwicklung von MW-Spektrometern hatte mit der STARkeffektmodulation einen gewissen Abschluß gefunden. Während mit Videospektrometern bereits Spektrallinien bis 691 GHz gemessen werden konnten, liegt der Arbeitsbereich der wesentlich empfindlicheren Spektrometer mit der üblichen STARkeffektmodulation bei 8...40 GHz [16,30]. Absorptionskoeffizienten bis 10^{-11} konnten auf diese Weise erfaßt werden.

Phasenstarre Kopplung der Strahlungsquelle an hochstabile Frequenzmeßsender ermöglicht Meßgenauigkeiten bis 10^{-11} . Mit der benutzten Apparatur konnten bei Linienbreiten von einigen 100 kHz Meßgenauigkeiten um 10^{-8} erreicht werden.

Um die gestellten Anforderungen zu erreichen, ist eine Optimierung aller experimentellen Parameter notwendig. Eine ausführliche Darstellung dieses Problemkreises wurde z.B. von TÖRRING gegeben [53].

4.1. Prinzip des Spektrometers

An Hand des stark vereinfachten Blockschaltbildes des Spektrometers sollen einige Überlegungen zur Optimierung erläutert werden.

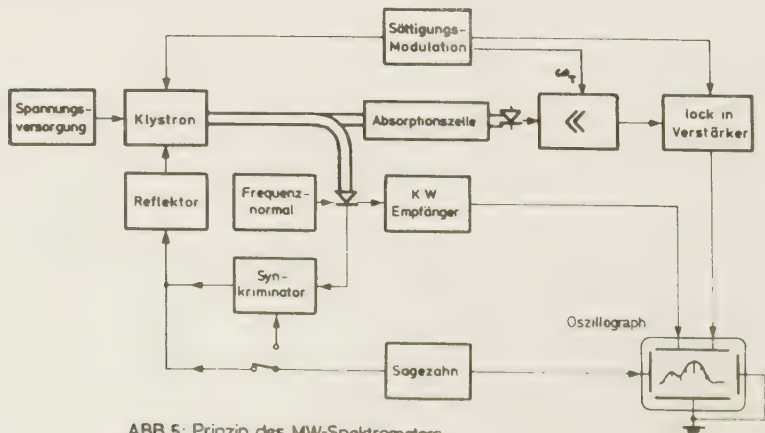


ABB 5: Prinzip des MW-Spektrometers

Die Absorptionszelle ist als zirkularer Hohlleiter aufgebaut und befindet sich in einem evakuierbaren Quarzrohr, das indirekt beheizt werden kann. Als Strahlungsquellen dienten Reflexklystrons mit Arbeitsbereichen um 40, 50, 65, 80, 95 und 105 GHz, die phasenstarr mit einem Frequenznormal synchronisiert wurden. Über Einweghohlleiter und Dämpfer sind sie von der Hohlleitung weitgehend entkoppelt.

Strahlungsempfänger waren ungekapselte Punktkontaktdioden bzw. SCHOTTKY-Dioden, die oberhalb ihres angegebenen Frequenzbereiches betrieben wurden. Das modulierte Absorptionssignal wurde über lock-in-Verstärker mit Vorselektion weiterverarbeitet und schließlich mit einem Schreiber oder Oszillographen registriert.

Der Oszillograph und der Referenzoszillator des Synchriminators (und damit das Klystron) wurden über eine sägezahnförmige Spannung durchgestimmt.

In den folgenden Abschnitten wird die Aufbereitung des Absorptionssignals und die Frequenzmessung etwas genauer beschrieben. Ausführliche Darstellungen zu diesen Punkten sind in [26, 27, 28, 53] zu finden.

4.2. Nachweisempfindlichkeit

Die Nachweisempfindlichkeit des Spektrometers wird durch das Verhältnis der in der Zelle absorbierten Leistung [3]

$$p = p_0 e^{-(\alpha_z + \alpha_c)L}$$

p = Leistung der Strahlungsquelle
 p^0 = Leistung am Detektor
 α_z = Dämpfung durch die Zelle

zur Rauschleistung N am Detektor gegeben. Mit Gasabsorptionskoeffizienten $\alpha_a = 10^{-3} \dots 10^{-10}$ cm und für kleine MW-Leistungen (unterhalb der Sättigung : $p_0 < 10^{-4}$ W) erhält man

$$(27) \quad \frac{S}{N} = \frac{\alpha_a L (p_0 e^{-\alpha_z L})^{1/2}}{2 (F k T \Delta f)^{1/2}}$$

Δf = Bandbreite
 des Nachweiskanal

wobei in der Rauschzahl F die verschiedenen Rauschanteile des

Spektrometers zusammengefaßt wurden.

Der kleinste nachweisbare Absorptionskoeffizient α_a wird für

$$\alpha_a = \text{const.} / L (P_0 e^{-\alpha_z L})^{1/2}$$

erhalten, und dieser Ausdruck hat ein Minimum bei einer optimalen Zellenlänge $L_{\text{opt}} = 2/\alpha_z$.

Der Absorptionskoeffizient α_z der Zelle ist abhängig von der Geometrie und elektrischen Leitfähigkeit der Absorptionszelle.

Als Zellenmaterial wurde ca. 0,1 mm dickes Edelstahlrohr verwendet. Der Nachteil der geringen Leitfähigkeit wurde zugunsten guter mechanischer Stabilität dieses Materials auch bei höheren Temperaturen in Kauf genommen, zumal die Substanzniederschläge auf der Wandung sehr bald α_z bestimmten. Aus Stabilitätsgründen und um auch bei Substanzniederschlägen, also schlechteren Transmissionsverhältnissen, noch spektroskopieren zu können, wurde die Zellenlänge auf 60 cm beschränkt. Das gibt optimale Verhältnisse für eine Transmission von ca. 15 %. Gemessen wurde teilweise über 50 % Transmission.

Mit kreisförmigem Querschnitt der Absorptionszelle wird eine kleinere Zelldämpfung erreicht als mit rechteckigen Hohlleitern gleichen Umfangs [54], außerdem erwies sich in einem Vorversuch eine Rechteckzelle als mechanisch weniger stabil. Mit einem Durchmesser von 10 mm war die Zelle überdimensioniert —

Grenzfrequenz $f_g = 8,8/r_0 \approx 18$ GHz für den H_{11} -Wellentyp — das bedeutet kleinere Zelldämpfung und ermöglichte ein Spektroskopieren auch bei niedrigeren Frequenzen. Ein Umschlagen des Wellentyps wurde nicht beobachtet (aber auch nicht genauer untersucht).

Substanz und Zelle befanden sich in einem Quarzrohr. Durch indirekte Heizung wurde die Substanz durch einen 3...4 mm breiten und 16 cm langen Schlitz im E-feld-Minimum in die Zelle verdampft. Wegen des starken Temperaturgefälles des 30 cm langen Rohrofens konnte jedoch nur ein Teil der Schlitzlänge richtig beheizt werden. Für die untersuchten III-VII-Verbindungen reichten Temperaturen < 600 K, so daß der Rohrofen durch ein Heizband erfolgreich ersetzt werden konnte.

Die relativ hohe Transmission der Zelle könnte ausgenutzt werden, um über eine längere und besonders: eine über eine längere Strecke gleichmäßig beheizte Zelle die Nachweisempfindlichkeit etwa zu verdoppeln.

Die Temperatur wurde so eingestellt, daß der Druck gegenüber der Dopplerbreiterung die Linienbreite bestimmt. Dann ist die Absorption α_G im Linienmaximum unabhängig vom Druck und führt über die Rotationsbesetzung näherungsweise zu $\alpha_G \sim T^{-2}$. Höhere Temperaturen führen über den Linienformfaktor zu einer starken Druckverbreiterung und wurden auch für den Nachweis höher angeregter Schwingungszustände nur selten eingestellt. Es wurde bei Gasdrücken von etwa 10^{-2} Torr gearbeitet, die zugehörigen Linienbreiten lagen bei 200...300 kHz.

4.3. Modulationsverfahren

Bei Rotationsübergängen ist die Intensitätsänderung der eingestrahlichten Welle durch Absorption so klein, daß sie in fast allen Fällen nicht unmittelbar nachgewiesen werden kann. Es wurden daher mehrere Modulationsverfahren erdacht, von denen die Modulation der Absorption über den STARKeffekt bisher in der Praxis weit verbreitet ist, da hoher Empfindlichkeitsgewinn mit vertretbarem elektronischem Aufwand erreicht werden konnte.

Bei hohen Temperaturen und höheren elektrischen Feldstärken (einige kV/cm) treten Isolationsschwierigkeiten auf, die den Anwendungsbereich dieser Modulationsart begrenzen. Für die vorliegenden Untersuchungen kam hinzu, daß die durch den STARKeffekt bewirkte Linienverschiebung [3,4], gegeben durch

$$(28) \quad \Delta \nu = \frac{\mu E^2}{\kappa^2 B(J+1)} \cdot \left\{ \frac{3m_J^2(8J^2+16J+5) - 4(J+1)^2J(J+2)}{J(J+1)(2J-1)(2J+1)(2J+3)(2J+5)} \right\} \sim \frac{\mu^2 E^2}{J^3}$$

bei hohen Rotationszuständen J mit den verfügbaren elektrischen Feldstärken E zur vollständigen Modulation nicht mehr ausreicht. Daher wurde ausschließlich die Technik der Modulation durch Sättigung angewendet. Hier wird die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der eingestrahlichten MW-Leistung ausgenutzt, was durch den Linienformfaktor S beschrieben wird :

$$(29) \quad S = [(-\omega - \omega_0)^2 + \Delta\omega_i^2 + BE^2]^{-1}$$

E := elektrische Feldstärke
B := 'Moleküleigenschaften'

Diese Methode wurde von TÜRNING [28] bis zur leichten Einsetzbarkeit im Spektrometer entwickelt.

Bei genügend hoher MW-Leistung wird die Absorption nichtlinear, d.h. ein sinusförmiges Eingangssignal wird verzerrt. Die Fourieranalyse zeigt, daß Oberwellen entstehen. Bei Anwesenheit mehrerer Signalfrequenzen tritt außerdem Frequenzmischung auf, es entstehen Komponenten mit Summen- und Differenzfrequenzen.

Im vorliegenden Fall wird die Strahlungsquelle (Trägerfrequenz ω_T) mit zwei Frequenzen ω_1 und ω_2 frequenzmoduliert. In der Sprache der Fourierzerlegung heißt das, es entstehen Seitenbandpaare ω_s mit

$$(30) \quad \omega_s = \omega_T \pm \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} \pm \frac{\omega_2 - \omega_1}{2}$$

Da die beiden Seitenbänder eine Phasenverschiebung von 180 Grad haben, empfängt der MW-Detektor eine frequenzmodulierte Strahlung konstanter Amplitude. Ist $\Delta\omega_i$ die Linienbreite des Absorptionssignals, so wählt man

$$(31) \quad \omega_2 - \omega_1 \ll \Delta\omega_i \ll \omega_1, \omega_2$$

Die Resonanzabsorption durch das Gas geschieht dann nur jeweils auf einem Seitenband, wobei wegen $\Delta\omega_i \gg \omega_2 - \omega_1$ nicht zwischen beiden Frequenzen des Seitenbandes unterschieden werden kann. Die nichtlineare Absorption führt zur Mischung von Vielfachen der Schwebungsfrequenz $\omega_2 - \omega_1$ mit den primären Seitenbandfrequenzen ω_1 und ω_2 . An dem Seitenbandpaar, das die Resonanzbedingung erfüllt, treten also zusätzliche Frequenzen $\omega_T + \omega_i \pm k \cdot (\omega_2 - \omega_1)$ auf, so daß die Signalfrequenz beispielsweise durch

$$(32) \quad \omega_{\text{sign}} = \omega_T + \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} \pm n \cdot \frac{\omega_2 - \omega_1}{2} \quad \begin{array}{l} n = 2k+1 \\ k \in \mathbb{N} \end{array}$$

gegeben ist.

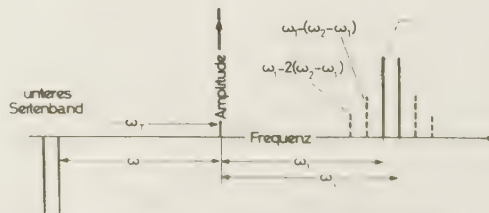


ABB. 6. Frequenzspektrum bei Sättigungsmodulation (qualitativ)

Im MW-Detektor werden diese Frequenzen aufgrund des speziellen Leistungspegels bevorzugt mit der Trägerfrequenz ω_1 gemischt und dann eine der Differenzfrequenzen

$$(\omega_1 + \omega_2)/2 \pm n \cdot (\omega_2 - \omega_1)/2$$

mit $n = 3$ oder $n = 5$ selektiv verstärkt.

Die Selektion hinter dem Empfangsdetektor erfolgt praktisch mit zwei hintereinander geschalteten lock-in-Verstärkern, von denen der erste auf der Mittenfrequenz $(\omega_1 + \omega_2)/2$ empfängt und der zweite auf der 3. bzw. 5. Oberwelle von $(\omega_2 - \omega_1)/2$.

Als Seitenbandfrequenzen wurden benutzt: $\omega_1 = 4,99$ MHz, $\omega_2 = 5,01$ MHz. Die in (31) geforderten Bedingungen sind somit für Linienbreiten von 200 bis 1000 kHz gut erfüllt.

Als Detektorstrom wurden 5 ... 30 μ A eingestellt, was einem Leistungspegel $\leq 100 \mu$ W entspricht.

Der Phasenabgleich des ersten Lock-in-Verstärkers kann für Absorptions- bzw. Dispersionssignale eingestellt werden. Ein dispersiver Anteil im Absorptionssignal durch nicht vollständigen Phasenabgleich täuscht ein unsymmetrisches Linienprofil vor und führt möglicherweise zu systematischen Fehlern bei der Auswertung. Deshalb erfolgte der Phasenabgleich über die Symmetrie der beobachteten Linie. Eine unsymmetrische Linienform kann jedoch auch entstehen, wenn neben der gewünschten Frequenzmodulation eine geringe Amplitudenmodulation auftritt, etwa durch die Absorptionszelle. Um solche Fehler zu verringern, wurde deshalb mit gleicher Phaseeinstellung auf beiden Seitenbandpaaren spektroskopiert; da die Phasen der beiden Seitenbänder um 180 Grad gegeneinander gedreht sind, werden auf diese Weise Dispersionsanteile vollständig kompensiert.

Die im Vergleich zur Sweepzeit der Strahlungsquellen (> 100 s) hohe Zeitkonstante nachgeschalteter Tiefpässe (typisch 1 s) verursachte ebenfalls eine Linienverschiebung. Sie wurde durch Richtungsumkehr der Sweepspannung kompensiert.

Ein Leistungsmeßsender 'SHF' (Frequenzbereich 3...7 GHz, Leistung bis 3 W) wird auf die beschriebene Weise phasenstarr etwa an die 10. Oberwelle des dekadischen Frequenzgenerators gekoppelt und das Klystron schließlich über einen zweiten Phasensynchrinator mit der 20. bis 25. Oberwelle des SHF synchronisiert.

Die Referenzfrequenz von 20 MHz für den Synchrinator (1) ist vom primären Quarzoszillator abgeleitet. Als Referenzfrequenz für den Synchrinator (2) diente die 3. Oberwelle eines mit Hilfe einer Sägezahnspannung durchstimmbaren 10-MHz-Oszillators, womit die Klystronfrequenz langsam (10...200 s) um bis zu 2 MHz durchgestimmt wurde.

Ein auf 30 MHz eingestellter Kurzwellenempfänger 'KW', der parallel zum Eingang des zweiten Synchrinators geschaltet war, produzierte Frequenzmarken, sobald $|f_x - mf_s| = 30 \text{ MHz}$ war, bzw. zusätzliche Markierungen im Abstand von $n \cdot 100 \text{ kHz}$ bzw. $n \cdot 150 \text{ kHz}$ zur Hauptmarke.

Wie im vorigen Abschnitt beschrieben wurde, erscheint die Absorptionslinie jedoch nicht auf der Trägerfrequenz, sondern auf dazu um $\pm 5 \text{ MHz}$ verschobenen Seitenbändern, und zwar auf beiden Seitenbändern mit entgegengesetzter Phase. Die Frequenz der Absorptionslinie ergibt sich damit, falls ihr Maximum gerade mit einer Frequenzmarke koinzidiert, zu

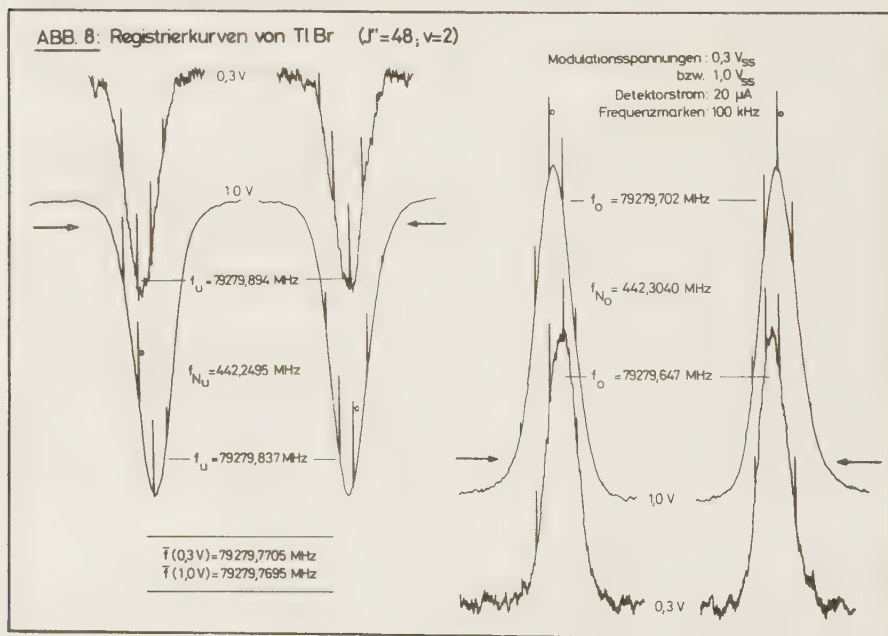
$$(33) \quad f_x = m(nf_N - 20 \text{ MHz}) \pm 30 \text{ MHz} \pm 5 \text{ MHz}$$

Da der erste Synchrinator wegen interner Beschaltung nur auf $f_{D1} = n \cdot f_N - f_s$ ($= 20 \text{ MHz}$) synchronisiert, steht in der Klammer nur ein Vorzeichen. Für den umschaltbaren Synchrinator (2) sind prinzipiell beide Vorzeichen möglich, entsprechend $f_{D2} = |m \cdot f_s - f_x|$ ($= 30 \text{ MHz}$), doch wurde im Experiment fast ausschließlich $f_x < m \cdot f_s$ benutzt.

Die endgültige Bestimmung der Linienfrequenz ergibt sich dann als Mittelwert aus vier Einzelmessungen, und zwar von jeweils beiden Sweeprichtungen für das obere und für das untere Seitenband.

4.5. Meßgenauigkeit

Die beschriebene Apparatur ist speziell für Frequenzmessungen hoher Genauigkeit ausgelegt. Der Normalfrequenzsender hat eine Stabilität von einigen 10^{-9} pro Tag und wurde in regelmäßigen Zeitabständen mit einem auf 10^{-11} genauen Frequenzstandard des Instituts verglichen, so daß sicher mit einer Genauigkeit von 10^{-8} gerechnet werden kann. Wegen der exakten Vervielfachung ist diese Genauigkeit bestimmend für die gesamte Apparatur.



Wie aus den abgebildeten Registrierkurven (Abb. 8) zu ersehen ist, sind für die Frequenzmessung jedoch die Breite der Frequenzmarken, der nicht ganz lineare Frequenzmaßstab und vor allem die Linienbreite letztlich ausschlaggebend. Wiederholte Messungen ergaben auch bei hohem Signal-Rausch-Verhältnis und glattem Untergrund Streuungen (des Mittelwerts aus den vier Einzelmessungen einer Linie) um ± 10 kHz, also etwa $1/20$. der Halbwertsbreite.

Die Streuungen rühren hauptsächlich von Leistungsschwankungen des Klystrons und Transmissionsänderungen in der Meßzelle her, denn die Linienlage verschob sich mit dem Modulationsgrad und hing auch stark vom Arbeitspunkt des Detektors ab. Von wesentlicher Bedeutung ist die Kurzzeitstabilität des Klystrons.

Kleinere Phasenfehler bei der Justierung der lock-in-Verstärker sollten sich durch die Mittelwertbildung bei den Seitenbandmessungen herausheben. Größere Phasenfehler können durch falsche Justierung entstehen, besonders bei unsymmetrischen und schwachen Linien, bei Phasenänderungen in der Elektronik und durch unzureichende Untergrundunterdrückung.

Systematische Untersuchungen dieser Fehlerquellen ergaben Linienverschiebungen bis zu 30 kHz aufgrund von Phasenfehlern; Abweichungen der gemessenen Frequenzen von den berechneten lagen teilweise in diesem Bereich.

Untergrundprobleme können Anlaß zu noch größeren Abweichungen geben und führten dann dazu, daß einzelne Messungen verworfen werden mußten.

Die nicht aufgelöste Hyperfeinstruktur der Rotationslinien könnte zu systematischen Fehlern führen: eine prinzipiell unsymmetrische Linienform kann durch falsche Einstellung der Phasenbedingungen 'symmetrischer' werden. Da stets auf eine möglichst symmetrische Linienform eingestellt wurde, ist eine solche systematische Fehljustierung denkbar.

Diese Fehler sind nicht ohne weiteres vernachlässigbar, jedoch ist eine Abschätzung der so verursachten Linienverschiebung schwierig. Ein Rest Willkür bei der Justierung der Phase scheint hier unvermeidlich zu sein.

5. MESSERGEBNISSE

=====

Von den zweiatomigen Molekülen der IIIa-VIIa-Verbindungen sind bisher BF [55], von den übrigen Metallen alle Halogenide MW-spektroskopisch bereits gemessen worden. Das Rotationsspektrum von AlF wurde 1970 [56, 57] mit hoher Genauigkeit vermessen, die übrigen Al-Halogenide 1972 [58] im mm-Wellen-Bereich und 1973 [59] deren Quadrupol-HFS-Konstanten. Von den schweren Halogeniden des Ga, In und Tl gibt es zwar ältere Messungen im Frequenzbereich 15...28 GHz [60], doch wurde erwartet, im 100-GHz-Bereich höhere DUNHAM-Koeffizienten mit ausreichender Genauigkeit bestimmen zu können, um daraus weitere Informationen über Potentialkonstanten zu erhalten.

Die Berechnung der Quadrupolaufspaltung und daraus resultierenden Linienschwerpunktsverschiebung ergab für TlCl, TlBr und TlJ Schwerpunktsverschiebungen unterhalb der Meßgenauigkeit und wurden vernachlässigt :

Molekül	Schwerpkts.verschiebung	Aufspaltung	
TlCl	≤ 3 kHz	15 kHz	J > 20
TlBr	< 1 kHz	40 kHz	J > 30
TlJ	< 2 kHz	60 kHz	J > 40

Alle Moleküle hatten im Temperaturbereich 280...320°C ausreichenden Dampfdruck und waren meist mehrere Stunden lang spektroskopierbar.

5.1. Hyperfeinstruktur

Außer Fluor und Thallium haben die Atome der IIIa. und VIIa. Gruppe Kernspins $I > 1$ und damit elektrische Quadrupol- und höhere Momente.

Die Quadrupol-HFS-Konstanten waren auch eines der ersten Untersuchungsobjekte der Rotationsspektren dieser Moleküle [60...69].

Am besten sind hierfür die niedrigsten Rotationszustände geeignet, da dann die HFS-Linien am weitesten aufgespalten werden. Aufspaltung bedeutet aber auch Intensitätsaufteilung, so daß dann nur die untersten Schwingungszustände erfaßt werden können.

Hat nur ein Atomkern eines zweiatomigen Moleküls ein Kernquadrupolmoment Q , so ist die Verschiebung der ungestörten Frequenz ν_0 infolge der Quadrupol-Wechselwirkung gegeben durch :

$$\Delta\nu_a = -eqQ \cdot \{G(J+1, I, F') - G(J, I, F)\},$$

mit den Auswahlregeln $F'=F, F \pm 1$ für den Gesamtdrehimpuls $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$. Die phänomenologische Konstante eqQ beschreibt die Kopplung des elektrischen Quadrupolmomentes eQ mit dem Gradienten q des elektrischen Potentials am Kernort.

Für die relative Intensität eines Rotationsübergangs gilt bei höheren Quantenzahlen $J, F \gg I$ näherungsweise :

$$(34) \quad \begin{aligned} \text{Intensität} &\sim F^3 \text{ für } F \rightarrow F + 1, \\ &\sim F^1 \text{ für } F \rightarrow F, \\ &\sim F^{-1} \text{ für } F \rightarrow F - 1, \end{aligned}$$

so daß für höhere J nur Übergänge $F \rightarrow F + 1$ einen merklichen Beitrag liefern.

Die CASIMIR-Funktion [3]

$$(35) \quad G(J, I, F) = \frac{3/4 \cdot C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2I(I-1)(2J-1)(2J+3)}$$

$$\text{mit} \quad C := F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$$

ergibt für Übergänge $J \rightarrow J+1, F \rightarrow F+1$ bei Rotationsquantenzahlen $J > 10$ Aufspaltungen

$$\Delta\nu_a \approx \frac{eqQ}{4J^2}.$$

Die Moleküle mit zwei Quadrupolkernen in dieser Gruppe haben meist vergleichbare HFS-Kopplungskonstanten ($-eqQ$), die für die schwereren Moleküle mit der Rotationskonstanten vergleichbar sind. In diesem Fall muß die Gesamtenergiematrix in der gekoppelten Basis diagonalisiert werden, was zu unhandlichen Ausdrücken für die Quadrupolaufspaltung führt. Hierzu sei auf die

Arbeit von B. SCHENK [66] verwiesen.

Eine Vorausberechnung der Quadrupolaufspaltung für die Gallium- und Indiumhalogenide (außer Fluor) mit dem Rechenprogramm von SCHENK zeigte, daß bei Frequenzen um 100 GHz gerade der Fall vorliegt, daß eine Vielzahl unaufgelöster Einzellinien vergleichbarer Intensität über einen Frequenzbereich von einigen MHz verteilt sind. Damit erübrigte sich die Untersuchung dieser Moleküle.

Lediglich für das schwere InJ laufen die intensiveren Einzel- linien bei den maximal erfaßbaren Rotationsquantenzahlen J bis auf 350...380 kHz zusammen, so daß eine Auswertung dieses Mole- küls versucht wurde. In Vorausberechnungen wurde dazu die Struk- tur der jeweiligen Linienüberlagerung eines Rotationsübergangs ermittelt und eine entsprechende Maximums- oder Schwerpunkts- verschiebung berücksichtigt.

5.2. Gallium(I)fluorid

Galliumfluorid wurde auf Anraten Herrn Dr. Tiemanns aus einer Mischung von Ga und PbF_2 unmittelbar beim Spektroskopieren in der Meßzelle erzeugt. Es reichten dazu Temperaturen von 300 ... 310 °C.

Von den auflösbaren HFS-Linien eines Rotationsübergangs konnten je nach Schwingungszustand zwei bis drei gemessen werden. Mit Hilfe der genau bekannten Quadrupolkopplungskonstanten $eq_Q(Ga)$ sowie der magnetischen HFS-Konstanten $c_I(Ga)$ wurden die einzel- nen Linien auf die Frequenz des ungestörten Übergangs zurückge- rechnet nach

$$(36) \quad \nu_o = \nu(\text{gemessen}) - eq_Q \cdot f_1 - (eq_Q)^2 / \nu_{01} \cdot f_2 - c_I \cdot f_3$$

und mit diesen dann die Ausgleichsrechnung durchgeführt. Die Ergebnisse der Arbeit von HOEFT u.a. [57] wurden in den Aus- gleich einbezogen. Insgesamt wurden so im Frequenzbereich 21...107 GHz 61 Frequenzen aus drei Rotationsübergängen ($J=0,1,4$) in den Schwingungszuständen $v = 0,1,2,(3)$ ausgewertet.

Der DUNHAM-Koeffizient Y_{31} konnte nicht mehr bestimmt werden, wohl aber der betragsmäßig kleinere Koeffizient Y_{12} , so daß eine Berechnung der Potentialkonstanten $a_1 \dots a_3$ möglich ist. Eine Ausgleichsrechnung gibt die kleinste Standardabweichung $s = 12$ kHz für den folgenden Parametersatz :

Tabelle 1

-----		HOEFT u. a. (1970) [57]:
Y_{01} (MHz) =	$10\,778,0181 \pm 0,0019$	$10\,778,023 \pm 0,008$
Y_{01} (MHz) =	$10\,712,3766 \pm 0,0019$	$10\,712,379 \pm 0,008$

$^{69}\text{Ga}^{19}\text{F}$
 $^{71}\text{Ga}^{19}\text{F}$

und für die Hauptisotopenkombination $^{69}\text{Ga}^{19}\text{F}$:

Y_{11} (MHz) =	$-85,8665 \pm 0,0024$	$-85,868 \pm 0,008$
Y_{21} (kHz) =	$304,67 \pm 0,65$	305 ± 8
Y_{02} (kHz) =	$-14,459 \pm 0,031$	$-15,0 \pm 1,5$
Y_{12} (kHz) =	$0,075 \pm 0,020$	

Hieraus lassen sich weitere Koeffizienten berechnen :

Y_{03} (Hz) =	$(-5,680 \pm 0,024) \cdot 10^{-3}$
Y_{00} (cm^{-1}) =	$0,209 \pm 0,032$
Y_{10} (cm^{-1}) =	$620,86 \pm 0,71$
Y_{20} (cm^{-1}) =	$3,045 \pm 0,014$

(Der Koeffizient Y_{03} wurde in der Ausgleichsrechnung bereits berücksichtigt).

5.3. Indium(I)jodid

In(I)jodid ist zwar stabil aber nicht käuflich und wurde nach den Angaben von B. SCHENK hergestellt [66]. Hierzu wird das stark hygroskopische InJ_3 mit einem Überschuß Indium im Vakuum langsam erhitzt und das entstehende InJ in den kälteren Bereich des Reaktionsgefäßes destilliert. (Bei Umsetzung von In mit elementarem Jod entsteht leicht ein zu hoher Anteil InJ_3). Das Destillat läßt sich im Exsikkator einige Wochen lang aufbewahren. An der Luft wird durch restliches InJ_3 sehr leicht Wasser angezogen.

Wegen der Kernspins $I(\text{In}) = 9/2$, $I(\text{J}) = 5/2$ und großen, mit der Rotationskonstanten vergleichbaren Quadrupolkopplungskonstanten liegt beim InJ der komplizierte Fall einer Quadrupolwechselwirkung vor, die nur durch Diagonalisierung der Hamiltonmatrix zu berechnen ist, die aus der Rotationsenergie und den beiden Quadrupolwechselwirkungen gebildet wird. Dabei wird die Nichtdiagonalität der HFS-Wechselwirkung bis $\Delta J = \pm 2$ berücksichtigt.

Eine grobe Abschätzung der HFS-Aufspaltung für die intensivsten Übergänge nach $\Delta v \approx -eqQ/J^2$ ergibt auch für die maximal erfaßbaren Rotationszustände $J = 50$ noch Frequenzunterschiede von 150 kHz. Probemessungen bei 70 GHz ($J = 30$) ergaben zudem stark unsymmetrische Linienformen, so daß eine genauere Berechnung des Aufspaltungsbildes unumgänglich war.

Mit geringfügigen Modifizierungen konnten für die Berechnung die Rechenprogramme von SCHENK übernommen werden. Man erhält für die allein noch hinreichend intensiven Übergänge ($F \rightarrow F+1$) 60 HFS-Linien mit Intensitäten zwischen 1,5...2 %, bezogen auf die Gesamtintensität eines Rotationsübergangs. In Tabelle 2 sind die maximalen Aufspaltungen der gemessenen Übergänge aufgeführt.

Tabelle 2

Maximale Frequenzaufspaltungen für den Schwingungsgrundzustand:

J	30	31	32	36	47	
Δv_{max}	1,120	1,046	0,979	0,766	0,437	MHz

Höhere Schwingungszustände haben infolge der v -Abhängigkeit der HFS-Kopplungskonstanten eine um einige kHz geringere Aufspaltung.

Die Überlagerung der Einzellinien eines Übergangs führt teilweise noch zu mehreren Maxima, je nachdem, welche Halbwertsbreite (HW) für die Einzellinie angenommen wird. Da außerdem für die niedrigeren Rotationsquantenzahlen der Unterschied zwischen gestörter und ungestörter Übergangsfrequenz größer ist als die Halbwertsbreite HW, konnte nicht einfach die Schwerpunktsver-

schiebung des nicht aufgelösten Rotationsübergangs berechnet werden, sondern zur Bestimmung der Lage des ungestörten Übergangs wurde die HFS-Verschiebung des Hauptmaximums benutzt.

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, ergeben verschiedene Halbwertsbreiten der Einzellinien etwas verschiedene Frequenzen für das Hauptmaximum. Eine Anpassung des aufgrund von Halbwertsbreiten $HW=240, 280$ und 320 kHz korrigierten Spektrums ergab eine minimale Standardabweichung für $HW=280$ kHz (bei gleicher Anzahl Parameter).

Tabelle 3

Wenn der ungestörte Rotationsübergang bei 0 kHz liegt, ergeben sich in Abhängigkeit von der Halbwertsbreite folgende Maxima und Minima infolge der HFS-Aufspaltung (alle Angaben in kHz) :

Halbwertsbreite	200	240	280	320
$J = 30; \quad v = 0$				
Maximum bei	0,164	0,150	0,116	-
Minimum	0,076	0,080	0,102	-
Hauptmaximum	-0,100	-0,084	-0,070	-0,054
Hauptmax.v = 1	-0,098	-0,084	-0,068	-0,054
Hauptmax.v = 4	-0,090	-0,076	-0,064	-0,050
Hauptmax.v = 10	-0,098	-0,080	-0,064	-0,050
$J = 31; \quad v = 0$				
Maximum	0,141	0,128	-0,090	-
Minimum	0,072	0,081	-	-
Maximum	-0,090	-0,072	-0,055	-0,040
$J = 32; \quad v = 0$				
Maximum	0,138	0,116		
Minimum	0,066	0,078		
Hauptmaximum	-0,084	-0,068	-0,050	-0,036
$J = 36; \quad v = 0$				
Maximum	0,084			
Minimum	0,067			
Hauptmaximum	-0,053	-0,035	-0,019	-0,008
$J = 47; \quad v = 0$				
Maximum	-0,002	0,002	0,002	0,004

Tabelle 4 · Ausgleichsparameter für Indiumjodid

Standardabweichung Frequenzbereich	(kHz) : 8,5 (GHz) : { 68 ... 72 105 ... 110 }	7,4 105 ... 110	SCHENK [66]: 6,4 ... 6,7
¹¹⁵ In ¹²⁷ J :	Y ₀₁ (MHz) = 1105,24569(11)	1105,24597(45)	1105,246(15)
¹¹³ In ¹²⁷ J :	Y ₀₁ (MHz) = 1115,51948(11)	1115,51987(45)	---
sowie die auf die Hauptisotopenkombination ¹¹⁵ In ¹²⁷ J bezogenen Parameter:			
Y ₁₁ (MHz) =	-3,121148(11)	-3,120953(84)	-3,121(6)
Y ₂₁ (kHz) =	2,5323(34)	2,5430(38)	2,4(6)
Y ₀₂ (kHz) =	-0,191627(23)	-0,191726(95)	-0,227(13)
Y ₃₁ (Hz) =	-1,00(16)	-1,05(17)	---
Y ₁₂ (Hz) =	0,0427(38)	0,003(18)	---

Aus dem gemeinsamen Ausgleich lassen sich für die Hauptisotopenkombination berechnen:

$$\begin{aligned}
 Y_{03} \text{ (Hz)} &= -8,66(3) \cdot 10^{-6} \\
 Y_{00} \text{ (cm}^{-1}\text{)} &= 0,01226(11) \\
 Y_{10} \text{ (cm}^{-1}\text{)} &= 177,080(11) \\
 Y_{20} \text{ (cm}^{-1}\text{)} &= -0,34293(44) \\
 Y_{30} \text{ (cm}^{-1}\text{)} &= 0,0027(2)
 \end{aligned}$$

Y₃₀ ist ein Schätzwert, der erhalten wurde, indem für die unbekannte, aber benötigte Potentialkonstante a₄ der aus einer Potenzreihenentwicklung des MORSEpotentials folgende Wert eingesetzt wurde. a₄=0 ändert diesen Schätzwert wenig: der Fehler für Y₃₀ wird hauptsächlich durch die Genauigkeit der übrigen a_i (a₁ bis a₃) bestimmt.

Aus den beobachteten minimalen Halbwertsbreiten des nichtaufgelösten Rotationsübergangs bei

$$\begin{array}{lll} J = 30 & HW \approx 750 \text{ kHz} & \Delta\nu_{\max} = 1120 \text{ kHz}, \\ J = 50 & HW \approx 350 \text{ kHz} & \Delta\nu_{\max} = 440 \text{ kHz}, \end{array}$$

sowie aus Messungen an anderen Molekülen (TlF; [26] ist auf kleinere Halbwertsbreiten als 280 kHz zu schließen. Andererseits waren im InJ vor allem bei den Messungen im 70 GHz-Bereich größere Mengen Fremdschubstanz enthalten (InJ₃, J₂), so daß eine höhere Druckverbreiterung der Linien angenommen werden muß. Die schließlich der Korrektur zugrunde gelegte Halbwertsbreite von 280 kHz erscheint somit plausibel, wenngleich nicht frei von Willkür.

Um den Einfluß der weniger genauen Messungen bei 70 GHz ($J = 30, 31, 32, 36$; $v = 0 \dots 12$) auf die Ausgleichsrechnung zu verdeutlichen, werden den Parametern der Anpassung des gesamten Spektrums diejenigen gegenübergestellt, die allein aus dem Ausgleich des oberen Frequenzbereichs ($J = 47 \dots 51$; $v = 0 \dots 16$) erhalten werden (siehe Tabelle 4).

Der Y_{12} -Wert wird weder aus der Anpassung im Frequenzbereich um 70 GHz noch aus der um 107 GHz signifikant erhalten. Wegen des beim gemeinsamen Ausgleich wesentlich erweiterten J-Intervalls ist der dann erhaltene Y_{12} -Wert möglicherweise vertrauenswürdig.

Aus der Frequenzliste (siehe Anhang A) ist ersichtlich, daß die Einbeziehung der mit durchschnittlich 800 kHz sehr breiten Linien im 70-GHz-Bereich recht gut gelingt; mit der oben beschriebenen J- und v-abhängigen Korrektur beträgt die größte Abweichung zwischen gemessener und berechneter Frequenz 28 kHz.

5.4. Thalliumfluorid

TlF ist eine stabile, nicht hygroskopische Substanz, die sich bei Verdampfungstemperaturen um 300°C an den heißen Metallwänden langsam zersetzt und dabei einen dämpfenden Belag bildet. Aus Messungen von HOEFT u.a. [57] liegen MW-Spektren für die Übergänge bis $J'' = 4$ vor.

Eigene Messungen der Übergänge $5 \rightarrow 6$, $6 \rightarrow 7$ und $7 \rightarrow 8$ zeigten systematische Abweichungen der ausgeglichenen Werte zu den älteren Meßergebnissen. Obwohl eine Hinzunahme von Messungen bis $J''=4$ in die Ausgleichsrechnung eine wesentliche Verbesserung nicht erwarten läßt, wie aus einer Vorausberechnung der Standardabweichungen und der Korrelationskoeffizienten geschlossen werden kann, wurden die Übergänge mit $J''=2,3,4$ unter den vorliegenden Bedingungen nachgemessen.

Die Nachmessungen bestätigten die eigenen Messungen und wiesen somit auf systematische Fehler bei den älteren Messungen hin. Als Ursache ist eine unzureichende Starkeffektmodulation bei den älteren Messungen denkbar und andere, mit der Modulationsart zusammenhängende Schwierigkeiten. Die endgültige Anpassung enthält die niedrigen älteren Übergänge mit $J''=0,1$ und eigene Messungen mit $J''=2...7$.

Die magnetischen HFS-Konstanten von Thallium und Fluor bewirken eine Aufspaltung der Rotationslinien in Dubletts, die nicht aufgelöst werden konnten (± 63 kHz). Da sie symmetrisch zur Frequenz des ungestörten Übergangs liegen, findet auch keine Schwerpunktsverschiebung statt; beide Komponenten haben etwa die gleiche Intensität.

Eine Ausgleichsrechnung über insgesamt 48 Übergänge im Frequenzbereich $13...106$ GHz ($J = 0...7$; $v = 0...4$) gibt für den folgenden Parametersatz die kleinste Standardabweichung $s = 2,2$ kHz:

Tabelle 5

-----		DIJKERMAN [82]:	
Y_{01} (MHz) =	$6689,87302 \pm 0,00031$	$6689,8736 \pm 0,0002$	$^{205}\text{Tl } ^{19}\text{F}$
Y_{01} (MHz) =	$6695,46707 \pm 0,00033$	$6695,467 \pm 0,003$	$^{203}\text{Tl } ^{19}\text{F}$
sowie bezogen auf die Hauptisotopenkombination $^{205}\text{Tl } ^{19}\text{F}$:			
Y_{11} (MHz) =	$-45,08276 \pm 0,00060$	$-45,0843 \pm 0,0003$	
Y_{21} (kHz) =	$93,52 \pm 0,31$	$94,2 \pm 0,1$	
Y_{02} (kHz) =	$-5,8580 \pm 0,0022$	$-5,84 \pm 0,02$	
Y_{31} (kHz) =	$0,120 \pm 0,046$		
Y_{12} (Hz) =	$-2,5 \pm 1,4$		

Daraus lassen sich folgende, auf die Hauptisotopenkombination bezogene Koeffizienten bestimmen :

$$\begin{aligned}
 Y_{03} \text{ (Hz) } &= (-2,05449 \pm 0,00083) \cdot 10^{-3} \\
 Y_{00} \text{ (cm}^{-1}\text{) } &= 0,00762 \pm 0,0037 \\
 Y_{10} \text{ (cm}^{-1}\text{) } &= 476,963 \pm 0,091 \\
 Y_{20} \text{ (cm}^{-1}\text{) } &= -2,276 \pm 0,015
 \end{aligned}$$

Im Gegensatz zu InJ kann Y_{30} hier nicht mehr signifikant abgeschätzt werden, da die Potentialkonstanten $a_1 \dots a_3$ schon zu ungenau sind.

Die Thalliumhalogenide TlCl , TlBr und TlI lagen als stabile Substanzen vor, die bei Temperaturen zwischen $290 \dots 320^\circ\text{C}$ ausreichenden Dampfdruck zum Spektroskopieren haben. Thermische Zersetzung tritt nur sehr langsam ein, solange keine Mischung verschiedener Tl -Verbindungen verarbeitet wird.

Die Halogene Chlor, Brom und Jod haben Kernspins > 1 , so daß zunächst die Aufspaltung eines Rotationsübergangs infolge Quadrupol-HFS berechnet werden muß.

Wie die folgende Übersicht zeigt, ergeben sich bei noch merklichen Linienverbreiterungen Schwerpunktsverschiebungen, die innerhalb der Meßgenauigkeit vernachlässigt werden können.

Tabelle 6

Molekül	Rotationsübergang	Aufspaltung	Schwerpkts.verschiebung
TlCl	$19 \rightarrow 20$	$\pm 15 \text{ kHz}$	$< 3 \text{ kHz}$ (Dublett)
Tl Br	$30 \rightarrow 31$	$\pm 20 \text{ kHz}$	$< 1 \text{ kHz}$ (Dublett)
Tl I	$42 \rightarrow 43$	$\pm 90 \text{ kHz}$	$< 3 \text{ kHz}$ (5 Linien)

Die magnetische HFS des TlCl bewirkt eine Linienverbreiterung um $\pm 38 \text{ kHz}$ ohne Schwerpunktsverschiebung.

5.5. Thalliumchlorid

Von TlCl existieren genaue Messungen mit Starkeffektmodulation (DE WIJN [71], bis 60 GHz), die jedoch nicht in die Ausgleichsrechnung der eigenen Messungen einbezogen wurden, da die älteren Messungen stärkere Streuungen haben, ohne die Korrelationen herabzusetzen.

Eine Ausgleichsrechnung über 24 Übergänge im Frequenzbereich 103,8...109,6 GHz ($J = 18, 19, 20$; $v = 0...7$) ergab bei einer Standardabweichung $s = 5,6$ kHz den folgenden Parametersatz :

Tabelle 7

-----		DE WIJN [71] :	
Y_{01} (MHz) =	$2740,0135 \pm 0,0019$	$2740,0138 \pm 0,0007$	$^{205}\text{Tl}^{35}\text{Cl}$
Y_{01} (MHz) =	$2613,5627 \pm 0,0018$	$2613,5590 \pm 0,0020$	$^{205}\text{Tl}^{37}\text{Cl}$
Y_{01} (MHz) =	$2743,9510 \pm 0,0018$	$2743,9502 \pm 0,0013$	$^{203}\text{Tl}^{35}\text{Cl}$
Y_{01} (MHz) =	$2617,5001 \pm 0,0018$	$2617,4977 \pm 0,0021$	$^{203}\text{Tl}^{37}\text{Cl}$

und bezogen auf die Hauptisotopenkombination $^{205}\text{Tl}^{35}\text{Cl}$:

Y_{11} (MHz) =	$-11,9251 \pm 0,0022$	$-11,9297 \pm 0,0005$
Y_{21} (kHz) =	$11,65 \pm 0,17$	$12,50 \pm 0,07$
Y_{02} (kHz) =	$-1,1286 \pm 0,0024$	$-1,125 \pm 0,005$
Y_{31} (Hz) =	$36,6 \pm 4,4$	
Y_{12} (Hz) =	$-3,2 \pm 2,8$	
Y_{22} (Hz) =	$0,34 \pm 0,21$	

Hieraus lassen sich weitere Koeffizienten berechnen :

Y_{03} (Hz) =	$(-0,12107 \pm 0,00077) \cdot 10^{-3}$
Y_{00} (cm^{-1}) =	$0,032 \pm 0,011$
Y_{10} (cm^{-1}) =	$284,82 \pm 0,30$
Y_{20} (cm^{-1}) =	$-0,963 \pm 0,088$
Y_{30} (cm^{-1}) =	$0,014 \pm 0,012$

Da nur 24 Linien gemessen wurden, ist die Anzahl Freiheitsgrade für die oben bestimmte Zahl von Parametern ziemlich gering, der Parametersatz damit fragwürdig. Die Anwendung des F-Tests (siehe nächstes Kapitel) reduziert die Zahl der signifikanten Parameter auf $4 + 4$ ($Y_{01}...Y_{31}$).

5.6. Thalliumbromid

Von TlBr gibt es ältere Messungen von FITZKY [72] und von BARRETT und MANDEL [60], sowie genaue Bestimmungen der Quadrupolkopplungskonstanten [73] und des Dipolmoments [74].

Auf die ungestörten Übergänge zurückgerechnete und gemittelte Frequenzen eigener Messungen für $J'' = 15$ ($v = 0,1$) fügen sich gut in die Anpassung, während die älteren Messungen nicht berücksichtigt wurden. Die eigenen Messungen umfassen 12 Rotationszustände zwischen $J''=25$ und $J''=43$ in Schwingungszuständen $v=0\dots 8$. Von den vier Isotopenkombinationen wurden insgesamt 178 Übergänge im Frequenzbereich 65...110 GHz gemessen. Die kleinste Standardabweichung $s=5,9$ kHz wurde für folgenden Parametersatz ermittelt:

Tabelle 8

-----		FITZKY [72] :	
Y_{01} (MHz) =	$1293,88633 \pm 0,000042$	$1293,879 \pm 0,008$	$^{205}\text{Tl}^{79}\text{Br}$
Y_{01} (MHz) =	$1270,81958 \pm 0,000041$	$1270,805 \pm 0,008$	$^{205}\text{Tl}^{81}\text{Br}$
Y_{01} (MHz) =	$1297,43362 \pm 0,000043$	$1297,409 \pm 0,010$	$^{203}\text{Tl}^{79}\text{Br}$
Y_{01} (MHz) =	$1274,36689 \pm 0,000041$	$1274,382 \pm 0,012$	$^{203}\text{Tl}^{81}\text{Br}$

sowie, bezogen auf die Hauptisotopenkombination $^{205}\text{Tl}^{79}\text{Br}$:

Y_{11} (MHz) =	$-3,932042 \pm 0,000030$	$-3,932 \pm 0,005$
Y_{21} (kHz) =	$2,6780 \pm 0,0090$	$4,3 \pm 3,0$
Y_{02} (kHz) =	$-0,256871 \pm 0,000015$	$-0,247$
Y_{31} (Hz) =	$3,07 \pm 0,77$	
Y_{12} (Hz) =	$0,0060 \pm 0,0048$	

Daraus ergeben sich weitere Koeffizienten :

Y_{03} (Hz) =	$(0,01395 \pm 0,000002) \cdot 10^{-3}$	
Y_{13} (Hz) =	$(0,076 \pm 0,016) \cdot 10^{-6}$	
Y_{00} (cm ⁻¹) =	$0,01332 \pm 0,00011$	
Y_{10} (cm ⁻¹) =	$193,7296 \pm 0,0055$	
Y_{20} (cm ⁻¹) =	$-0,40921 \pm 0,00045$	
Y_{30} (cm ⁻¹) =	$0,00212 \pm 0,00016$	(a_4 geschätzt; s. in J)

5.7. Thalliumjodid

Rotationskonstanten von TlJ wurden 1958 von FITZKY [72] und von BARRETT und MANDEL [60] bestimmt. 1970 wurden die Quadrupolkopplungskonstanten (u.a.) mit Hilfe der Molekülstrahlresonanz sehr genau bestimmt (STEPHENSON et al. [69]) und 1971 das Dipolmoment (TIEMANN [74]).

Bei 100 GHz ist die Quadrupolaufspaltung vernachlässigbar; da nur zwei Isotopenkombinationen vorliegen und die relativ kleine Rotationskonstante B_e (≈ 814 MHz) es ermöglicht, Rotationszustände bis $J'' = 68$ zu erfassen, konnte erwartet werden, die DUNHAM-Koeffizienten bis wenigstens Y_{12} zu bestimmen. Der Beitrag von Y_{12} ist jedoch offenbar so klein, daß es nicht mehr gelang, diesen Parameter sicher zu ermitteln.

214 Übergänge im Frequenzbereich 68...111 GHz erfassen Rotationszustände $J''=42...68$ in Schwingungszuständen $v=0...13$. Die Ausgleichsrechnung ergab eine minimale Standardabweichung $s=7,7$ kHz für 6 oder 7 Parameter.

Tabelle 9

-----		FITZKY [72] :	
Y_{01} (MHz) =	$814,46788 \pm 0,00004$	$814,4644 \pm 0,0040$	$^{205}_{\text{Tl}} ^{127}_{\text{J}}$
Y_{01} (MHz) =	$817,53952 \pm 0,00004$	-, -	$^{203}_{\text{Tl}} ^{127}_{\text{J}}$

und bezogen auf die Hauptisotopenkombination $^{205}_{\text{Tl}} ^{127}_{\text{J}}$:

Y_{11} (MHz) =	$-1,995220 \pm 0,000014$	$-1,989 \pm 0,005$
Y_{21} (kHz) =	$0,9384 \pm 0,0024$	-, -
Y_{02} (kHz) =	$-0,105878 \pm 0,000006$	$-0,107 \pm 0,010$
Y_{31} (Hz) =	$1,33 \pm 0,14$	
Y_{12} (Hz) =	$0,0013 \pm 0,0011$	

Damit lassen sich folgende Koeffizienten berechnen :

$$\begin{aligned}
 Y_{03} \text{ (Hz)} &= (-0,00364 \pm 0,000001) \cdot 10^{-3} \\
 Y_{13} \text{ (Hz)} &= (-0,0254 \pm 0,0024) \cdot 10^{-6} \\
 Y_{00} \text{ (cm}^{-1}\text{)} &= 0,00824 \pm 0,00005 \\
 Y_{10} \text{ (cm}^{-1}\text{)} &= 150,7015 \pm 0,0041 \\
 Y_{20} \text{ (cm}^{-1}\text{)} &= -0,25663 \pm 0,00020 \\
 Y_{30} \text{ (cm}^{-1}\text{)} &= 0,00230 \pm 0,00005 \text{ (geschätzt; s. in J)}
 \end{aligned}$$

6. FEHLERBETRACHTUNGEN

=====

6.1. Meßgenauigkeit

Die Frage der Frequenzmeßgenauigkeit wurde bereits in 4.5. besprochen.

Überlagerungen von Linien aus verschiedenen Übergängen traten besonders bei den dichten Spektren von InJ, TlBr und TlJ auf. Diese Übergänge wurden dann meist nicht ausgewertet.

Durch das Modulationsverfahren können zusätzlich Überlagerungen auftreten. Starke Linien können auch auf Seitenbändern des Trägers im Abstand $\pm 5 \cdot n$ MHz beobachtet werden und sich dann anderen Linien überlagern. Das äußert sich eventuell nur in einer unsymmetrischen Linienform und kann so zu systematischen Fehlern führen. Nachdem diese Fehlerquelle bekannt war wurden die Meßwerte auf solche Koinzidenzen hin durchgesehen und Messungen an solchen überlappenden Strukturen in der Auswertung nicht berücksichtigt.

Wiederholte Messungen des gleichen Übergangs ergaben auch über größere Zeiträume hinweg Reproduzierbarkeiten, die in günstigen Fällen unterhalb von 10 kHz lagen. Die Ausgleichsrechnung ergab typische Standardabweichungen in der Größenordnung 1/40. Linienbreite, entsprechend ± 10 kHz. Primärer Meßfehler und Standardabweichung sind also miteinander vergleichbar.

Da stets wesentlich mehr Meßwerte vorhanden waren als Parameter bestimmt wurden, hatte die Ausgleichsrechnung eine (meist) erhebliche Anzahl von Freiheitsgraden. Dadurch war es möglich, stärkere Abweichungen zwischen gemessener und angepaßter Frequenz, die auf Zuordnungs- oder Protokollfehlern beruhten, zu eliminieren (Richtmaß: 40...60 kHz entsprechend der fünffachen Standardabweichung).

Die Frequenztabelle im Anhang A enthalten nur jeweils eine (mittlere) Frequenz pro Übergang. Häufig wurde jedoch derselbe Übergang mehrfach gemessen. Die Fehlerangaben im Anhang (Ge-

wichtsfaktoren) sind dann entsprechend reduziert worden :
Linienbreiten unter 220 kHz wurden nicht gefunden. Die Ausgleichsrechnung erfolgte jedoch mit dem vollständigen Satz der Meßwerte.

6.2. Darstellungsfehler

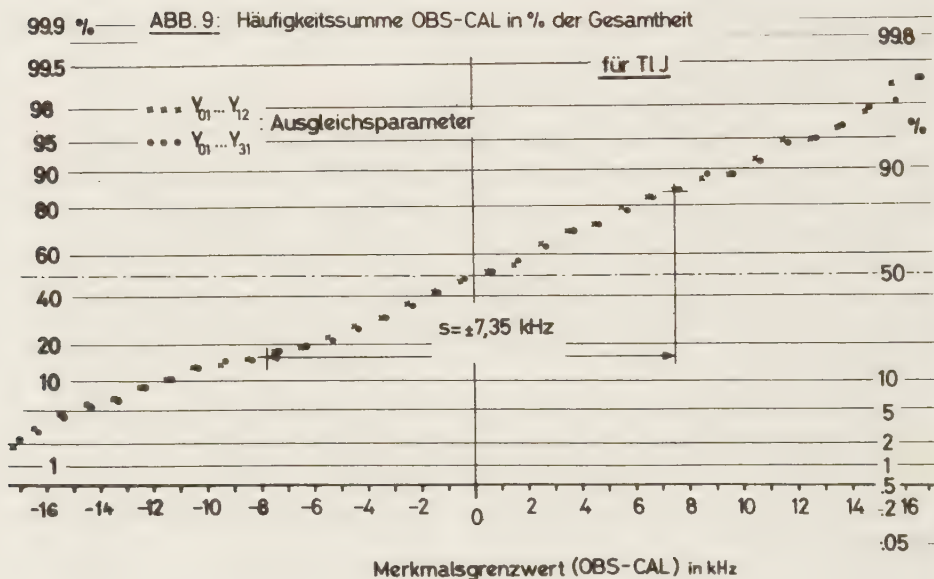
In 3.3. wurde bereits gesagt, daß viele Funktionen die Ausgleichsforderung erfüllen können, daß die Energiedarstellung nach DUNHAM nur eine unter anderen ist. Die Faktorenanalyse eines Datensatzes wird meist zu einem Satz neuer Variabler führen, die andere (geringere) Abhängigkeiten zeigen, teilweise auch zu reduzierter Variablenzahl [43]. Solche Transformationen sollen hier aber nicht betrachtet werden.

Im vorliegenden Fall ist die Ausgleichsfunktion physikalisch begründet und von daher festgelegt worden. Bei der Auswertung stellt sich nur die Frage, welche Koeffizienten und wieviele Koeffizienten müssen berücksichtigt werden, um die Meßwerte im Rahmen ihrer Streuung darzustellen.

Einen ersten Hinweis auf nicht erfaßte Störfaktoren (hier : wesentliche Ausgleichsparameter) stellt die Summenkurve der Versuchsfehler dar (Abweichungen zwischen Beobachtung und berechneter Ausgleichsfunktion). Sie gibt aber keine Aussage darüber, ob bereits überflüssige Parameter im Fit enthalten sind : zur Demonstration ist die Verteilungsfunktion für die 214 Meßwerte des TlJ dargestellt, angepaßt an die Parameter $Y_{01} \dots Y_{31}$ bzw. $Y_{01} \dots Y_{12}$. Erst der Vergleich beider, nahezu identischer Verteilungen der Versuchsfehler führt zur Feststellung, daß die Hinzunahme von Y_{12} statistisch nichts änderte.

Ordnet man die Meßwerte in Blöcke bezüglich einer Variablen, so lassen systematische Abweichungen der Versuchsfehler auf Darstellungsfehler schließen. Beispielsweise bestehen zwischen den Y_{1k} verschiedener Isotope einfache Relationen über die reduzierte Masse μ . Diese Relationen wurden benutzt, um eine

Ausgleichsrechnung über alle Isotope zugleich durchführen zu können.



Eine Anordnung in Blöcken zu einer Isotopenkombination ergab bei allen Tl-Halogeniden auffällige Vorzeichenwechsel der Versuchsfehler je nach Block. Geht man von der Voraussetzung $\mu Y_{01} = \text{const.}$ ab, bestimmt z.B. für jede Isotopenkombination ein separates Y_{01} , so verschwindet dieser Trend der Fehler. Die offenbar andersartige Abhängigkeit der Y_{01} von den Massen der Atome wurde als Abweichung von der B.O.N. gedeutet und gesondert ausgewertet. Die Größenordnung der Abweichung für Y_{01} rechtfertigt zugleich die gemeinsame Auswertung der übrigen Y_{1k} im Rahmen dieser Näherung.

Da die Deutung der Verletzung der B.O.N. mit einer Abhängigkeit der Y_{01} von den Massen (M_A, M_B) der beteiligten Isotope (A, B) gelang, wird eine andere Möglichkeit des gemeinsamen Ausgleichs verschiedener Isotopenkombinationen nahegelegt: eine Auswertung nach den Größen μ_B , $d(A)$ und $d(B)$ (siehe Kapitel 7) würde zugleich die hohe Korrelation der Y_{01} umgehen.

Blockbildung setzt immer eine Annahme über die Wirkung der Störgrößen voraus. Bei einem Satz von mehr als sechs Variablen, die teilweise in ähnlicher Richtung wirken, ist eine Blockbildung für jede Variable zu umständlich. Hier bleibt nur die schrittweise Hinzunahme neuer Parameter und Prüfung auf signifikante Änderung der Anpassung (F-Test). Parameter mit ähnlich großem Einfluß auf den Ausgleich müssen gegebenenfalls alternativ getestet werden ($Y_{31} \leftrightarrow Y_{12}$).

Wird die Ausgleichsrechnung zu früh abgebrochen, d.h. etwa bei vier statt fünf Parametern, so wird der Beitrag des fünften Parameters teilweise von den verbleibenden Parametern 'ausgeglichen', der Rest vergrößert den Versuchsfehler. (Einen zusätzlichen Hinweis liefert die Größe einzelner Korrelationskoeffizienten. Die Hinzunahme eines statistisch signifikanten Parameters verkleinert einige Korrelationen merklich).

Wie in 6.1. gesagt wurde, liegen die schließlich ermittelten Versuchsfehler unter den ursprünglich angenommenen Meßfehlern; die Polynomansätze sind also sicher hinreichend gut zur Darstellung des Meßwerte.

Sind bereits statistisch nicht mehr gesicherte Koeffizienten in der Anpassung enthalten, so vergrößert sich die Varianz beim Fortlassen solcher Koeffizienten kaum, nimmt eventuell sogar ab; entsprechendes gilt für die Korrelationen.

Um dieses 'kaum' zu quantifizieren wurde in 3.6. der F-Test für die Varianzen eingeführt. Werden die Parametersätze des 5. Kapitels diesem Test unterworfen, so ergibt sich für alle Moleküle außer InJ , daß bereits nicht signifikante Parameter angegeben wurden. (Die Signifikanzschranken $F(n, n; \alpha)$ zu gege-

bener Anzahl Meßwerte (n) und Irrtumswahrscheinlichkeit (α) werden entsprechenden Tabellen [15,58] entnommen).

Die für $\alpha = 0,2$ (20%) signifikanten Parametersätze sind in Tabelle 10 zusammengefaßt. Gegenüber den Tabellen im 5. Kapitel fortgefallene Koeffizienten sind durch () bezeichnet.

Ergänzend werden kürzlich von STIEDA [26] angegebene Messungen von schwereren IV-VI-Verbindungen einer analogen kritischen Betrachtung unterzogen. Die ()-Parameter sind nicht mehr signifikant. Die mit (+) bezeichneten Parameter Y_{31} sind nicht mehr sicher nachweisbar, werden aber von signifikanten Parametern Y_{12} gefolgt; in diesen Fällen müßte erst bis Y_{12} , dann einschließlich Y_{31} angepaßt werden. Die letzte Anpassung muß dann wahrscheinlich verworfen werden.

Tabelle 10

	Y_{01}	Y_{11}	Y_{21}	Y_{02}	Y_{31}	Y_{12}	Y_{22}
Ga F	x	x	x	x	-	()	-
In J	x	x	x	x	(+)	x	-
Tl F	x	x	x	x	x	()	-
Tl Cl	x	x	x	x	x	()	()
Tl Br	x	x	x	x	()	()	-
Tl J	x	x	x	x	x	()	-
Ge S	x	x	x	x	()	()	-
Ge Se	x	x	x	x	()	()	-
Sn Se	x	x	x	x	(+)	x	()
Sn Te	x	x	x	x	()	()	-
Pb S	x	x	x	x	(+)	x	()
Pb Se	x	x	x	x	(+)	x	()
Pb Te	x	x	x	x	x	x	()
Si S	x	x	x	x	()	()	-

6.3. Potentialkonstanten

Die Varianzen der aus den Y_{lk} berechneten Konstanten a_i werden nach (25) berechnet. Es zeigte sich dabei, daß die unkorrelierten Standardabweichungen ohne Berücksichtigung der Korrelationen bis a_3 bereits eine gute Näherung darstellen; die Änderungen liegen für a_3 noch unter 4 %.

Aus den Abhängigkeiten der höheren Potentialkonstanten von niedrigeren und den Y_{lk} ergeben sich andererseits zwei wichtige Gesichtspunkte :

1. Höhere Konstanten werden im wesentlichen durch die niedrigeren festgelegt. Beispielsweise ist

$$a_2 = f(Y_{12}, a_1) = \frac{1}{4} \left\{ \frac{Y_{12} Y_{01}^{1/2}}{(1 - Y_{02})^{3/2}} \frac{2}{3} + 9,5 + 9a_1 + 4,5a_1^2 \right\}$$

Einsetzen der entsprechenden Werte zeigt, daß der Term mit Y_{12} nur etwa 10 % zur Größe von a_2 beiträgt. Mit dieser Genauigkeit läßt sich a_2 demnach auch ohne Kenntnis von Y_{12} schätzen, bei bekannten systematischen Trends noch genauer. In Tabelle 12 werden dementsprechend Potentialkonstanten a_i angegeben, für die nach Tabelle 10 eigentlich zur Berechnung notwendige Y_{lk} fehlen.

2. Kleine Änderungen niedriger Potentialkonstanten bewirken große Änderungen höherer Konstanten. Um Rundungsfehler bei der Transformation zwischen den Y_{lk} und den a_i zu vermeiden, müssen deshalb die jeweiligen Rechnungen mit erheblich mehr Dezimalen durchgeführt werden, als nach der Fehlerangabe gesichert sind.

Um aus den so bestimmten a_i die ursprünglichen Y_{lk} zu re-produzieren müßten darüberhinaus teilweise höhere a_i berücksichtigt werden, die nach der Fehlerfortpflanzung gar nicht mehr bestimmbar sind ($\rightarrow Y_{31} = f(B_e; a_1 \dots a_5)$; Y_{31} ist ein meist signifikanter Parameter des zur Bestimmung von $a_1 \dots a_3$ notwendigen Variablensatzes.

Daraus folgt, daß eine Auswertung spektroskopischer Messungen eigentlich in zwei Ausgleichsroutinen zerfällt :

- a) Anpassung an einen Satz von Y_{lk} , um damit weitere Spektrallinien vorhersagen zu können;
- b) direkte Anpassung an Potentialkonstanten (a_i), um daraus weitere Betrachtungen zum Potential vornehmen zu können.

Bei einer direkten Anpassung an Potentialkoeffizienten wäre ein Ansatz mit rasch abnehmenden Koeffizienten günstig. Es wäre zu überlegen, ob der Ansatz von DUNHAM mit im wesentlichen alternierenden Koeffizienten nicht besser durch den Ansatz nach SPF oder THAKKAR (mit $p=2$) ersetzt würde.

In dieser Arbeit wurde, wie bisher üblich, nur die indirekte Bestimmung der a_i aus den Y_{lk} durchgeführt.

7. DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE

=====

7.1. Verletzung der BORN-OPPENHEIMER-Näherung

Die Konstruktion eines effektiven Potentials nach Gleichung (5) setzt die Separation von Kern- und Elektronenwellenfunktion voraus. Im Rahmen dieser Näherung ist z.B. das Produkt aus reduzierter Masse μ und Y_{01} für verschiedene Isotopenkombinationen eine Konstante.

Für die Moleküle GaF und InJ ist diese Beziehung bis zur Größensordnung 10^{-7} erfüllt. Die Unterschiede der Y_{01} sind zwar mit denen der isovalenzelektronischen Moleküle aus der Klasse der IV-VI-Verbindungen vergleichbar, konnten jedoch in dieser Arbeit wegen der geringen Massenunterschiede nicht signifikant bestimmt werden.

Dagegen können bei allen Thalliumhalogeniden Verletzungen der B.O.N. nachgewiesen werden.

Im Rahmen der B.O.N. gilt für die Rotationskonstante B_e die Beziehung $Y_{01} \doteq B_e + Y_{01}^D$ mit der DUNHAM-Korrektur [3]

$$(34) \quad Y_{01}^D = \frac{B_e^3}{2\omega_e^2} \cdot \left\{ 15 + 14a_1 + 10,5(a_1^2 + a_1^3) - 9a_2 - 23a_1a_2 + 15a_3 \right\}$$

Über den g_J -Faktor der Molekülrotation, der durch

$$(35) \quad g_J = \frac{(\mu g_J)_A}{M_B} + \frac{(\mu g_J)_B}{M_A} \quad \begin{array}{l} M_A, M_B = \text{Masse des} \\ \text{Atoms AB nach Gl. (4)} \end{array}$$

gegeben ist, werden magnetische Wechselwirkungen der Kernbewegung und der Elektronen entsprechend den Mischtermen beschrieben, die in 2. störungstheoretischer Näherung zur nichtadiabatischen Energiekorrektur führen. Die $(\mu g_J)_{A,B}$ werden aus dem Dipolmoment μ_D des Moleküls bestimmt:

(e = Ladung des Elektrons, m_p = Masse des Protons)

$$(36) \quad (\mu g_J)_{A,B} = \mu g_J + 2c_{B,A} \cdot m_p \frac{n_{A,B}}{n_A + n_B} \quad \text{mit} \quad c_{A,B} = \pm \frac{\mu_D}{e \cdot R_e}$$

Berücksichtigt man zusätzlich die in der effektiven Schrödingergleichung (s. Kap. 2) vernachlässigten Terme der partiellen Ableitung von φ nach der Kernkoordinate allein, so erhält man für Y_{01} schließlich Korrekturen, die von den Isotopenmassen $MA(i)$ und $MB(i)$ der i -ten Isotopenkombination des Moleküls AB abhängen (siehe hierzu [26, 32]):

$$(37) \quad \mu(i)Y_{01}(i) = (\mu B_e) \cdot \left\{ 1 - 2 \cdot m_e \left[\frac{d(A)}{MA(i)} + \frac{d(B)}{MB(i)} \right] \right\} .$$

Dabei sind die Parameter $d(..)$ gegeben durch

$$(38) \quad d(A) = d(A)^{ad} - \frac{\mu Y_{01}^D}{2m_e B_e} - \frac{(\mu g_J)_B}{2m_p} ;$$

Der 'reine Potentialeffekt' wird durch den Koeffizienten

$$(39) \quad d(A)^{ad} = \text{Faktor} \cdot \left[\frac{d}{dR} \langle n | \nabla_A^2 | n \rangle \right]_{R=R_e} ,$$

der "adiabatischen Korrektur", beschrieben.

Existieren mindestens zwei Isotope pro Element, so können die Parameter μB_e , $d(A)$ und $d(B)$ des Gleichungssystems (37) durch Ausgleichsrechnung bestimmt werden. Liegen außerdem der g_J -Faktor, das Dipolmoment und die DUNHAM-Korrektur vor, so lassen sich nach (38) die adiabatischen Korrekturen $d(..)^{ad}$ bestimmen.

Für nur zwei Isotopenkombinationen eines Moleküls ist dieses Gleichungssystem unterbestimmt. Da aber $\mu Y_{01} - \frac{\mu B_e}{10^{-7}} \cdot \mu B_e$ ist, kann man in (37) näherungsweise den Mittelwert $\frac{\mu Y_{01}}{2}$ für μB_e einsetzen, so daß man die Bestimmungsgleichung erhält:

$$(40) \quad \mu^{(1)} Y_{01}(1) - \mu^{(2)} Y_{01}(2) = -2m_e d(A) \left\{ \frac{1}{MA(1)} - \frac{1}{MA(2)} \right\} \cdot \frac{\mu Y_{01}}{2}$$

$$(41) \quad d(A) = \frac{\Delta(\mu Y_{01})}{\mu Y_{01}} \cdot \frac{1}{2m_e} \cdot \frac{MA(1) - MA(2)}{MA(1) \cdot MA(2)}$$

Da Fluor nur ein Isotop besitzt, wird für TlF somit nach (41) berechnet

$$d(Tl) = 9,6 \pm 1,7 .$$

Die DUNHAM-Korrektur $Y_{01}^D(TlF) = (3,0 \pm 6,7) \cdot 10^{-7} \cdot Y_{01}$ liefert einen

Beitrag von $(4,8 \pm 10) \cdot 10^{-3}$ zu $d(Tl)$ und wurde deshalb außer Betracht gelassen, ebenso wie die DUNHAM-Korrekturen der übrigen Thalliumhalogenide, die nie signifikant bestimmt werden konnten. Die Näherung $\mu_B \approx \mu_{Y_{01}}$ bewirkt höchstens einen relativen Fehler von 10^{-6} für $d(Tl)$.

Die Ausgleichsrechnung liefert für

$$Tl\ Cl \quad d(Tl) = 10,36 \pm 0,54 \quad d(Cl) = 0,609 \pm 0,017$$

$$Tl\ Br \quad d(Tl) = 8,23 \pm 0,38 \quad d(Br) = 0,737 \pm 0,058$$

und eine zu TlF analoge gute Näherung ergibt für

$$Tl\ J \quad d(Tl) = 7,79 \pm 0,92 .$$

Da die g_J -Faktoren von TlBr und TlJ nicht bekannt sind, wurden sie durch Vergleich mit den bekannten g_J -Faktoren der Cäsiumhalogenide und der Blei-Chalkogenide geschätzt. Die Berechnung der g_J -Faktoren nach dem Ionenmodell diente dabei als untere Grenze (geschätzte Werte unterstrichen):

$$PbO \ -0,16233 \quad TlF \ -0,053556 \quad CsF \ -0,06413 \quad \mu_D(TlF) = 4,228$$

$$PbS \ -0,06440 \quad TlCl \ -0,02802 \quad CsCl \ -0,02803 \quad \mu_D(TlCl) = 4,543$$

$$PbSe \ -0,02762 \quad TlBr \ -0,015(7) \quad CsBr \ -0,0099 \quad \mu_D(TlBr) = 4,493$$

$$PbTe \ -0,01800 \quad TlJ \ -0,006(3) \quad CsJ \ -0,0036 \quad \mu_D(TlJ) = 4,607$$

Die folgende Tabelle enthält die sich hiermit nach Gl.(38) ergebenden Koeffizienten der adiabatischen Korrektur; wesentliche Änderungen von $d(..)^{ad}$ ergeben sich nur für die Halogene.

Tabelle 11

	$d(A)$	$+ (\mu g_J)_i / 2m_p$	$= d(A)^{ad}$
Tl F :			
	$d(Tl)^{ad} = (9,6 \pm 1,7)$	$- (0,1526 \pm 0,0013)$	$= 9,4 \pm 1,7$
Tl Cl :			
	$d(Tl)^{ad} = (10,36 \pm 0,54)$	$- (0,1007 \pm 0,0009)$	$= 10,26 \pm 0,54$
	$d(Cl)^{ad} = (0,609 \pm 0,017)$	$- (0,3642 \pm 0,0009)$	$= 0,245 \pm 0,017$
Tl Br :			
	$d(Tl)^{ad} = (8,23 \pm 0,38)$	$- (0,17 \pm 0,20)$	$= 8,06 \pm 0,43$
	$d(Br)^{ad} = (0,737 \pm 0,058)$	$- (0,33 \pm 0,20)$	$= 0,41 \pm 0,21$
Tl J :			
	$d(Tl)^{ad} = (7,79 \pm 0,92)$	$- (0,03 \pm 0,12)$	$= 7,77 \pm 0,93$

Die mit $\pm 50\%$ angesetzten Schätzfehler für den g_J -Faktor wirken sich demnach auf die Genauigkeit der adiabatischen Konstanten für Thallium kaum aus, da hier der Beitrag der nichtadiabatischen Korrektur immer klein gegen $d(Tl)$ bleibt. Anders liegt der Fall für $d(Br)$ beim $TlBr$, dessen Fehler der adiabatischen Korrektur allein durch die Unsicherheit des g_J -Faktors bedingt ist.

Die adiabatischen Konstanten des Thalliums sind für alle Halogenide miteinander verträglich und lassen sich zu einem gewichteten Mittelwert

$$d(Tl)^{ad} = 8,9 \pm 0,3$$

zusammenfassen. Ein Vergleich mit dem Mittelwert

$$d(Pb)^{ad} = 5,9 \pm 0,3$$

der zu den Thalliumhalogeniden isoelektronischen Bleiverbindungen PbS , $PbSe$ und $PbTe$ bestätigt den hohen adiabatischen Korrekturwert für Blei, der innerhalb der IV-VI-Verbindungen etwa um den Faktor 10 höher liegt als die übrigen adiabatischen Konstanten der IV. Gruppe. [26]

Der naheliegende Vergleich zu den Cäsiumhalogeniden ist nicht möglich, da Cäsium in natürlicher Häufigkeit nur ein Isotop besitzt.

Für die beiden Isotopenkombinationen des InJ ergibt die Anpassung der Meßwerte eine Differenz der $\Delta\mu_{Y_{01}}/\mu_{Y_{01}} = 7 \cdot 10^{-8}$ und ist damit nicht mehr feststellbar; der relative Fehler liegt bei $\Delta Y_{01}/Y_{01} = 4 \cdot 10^{-7}$. Aus der Meßgenauigkeit für ΔY_{01} ergibt sich, daß der Indiumwert $d(In) < 3$ sein muß.

Damit deutet sich in der Gruppe der III-VII-Verbindungen ein ähnliches Verhalten an, wie es von STIEDA [26] bei den IV-VI-Verbindungen gefunden wurde. Das Metall der 6. Periode hat eine auffallend hohe adiabatische Konstante, während alle übrigen $d(..)^{ad}$ um ≈ 1 liegen.

In den Abbildungen 10 und 11 wird die Abhängigkeit $\mu_{Y_{01}} = f(1/\mu)$ für die Moleküle $TlCl$ und $TlBr$ dargestellt. Im Rahmen der B.O.N. sollte sich eine einzige Gerade parallel zur $1/\mu$ -Achse ergeben.

ABB. 10:

Verletzung der B.O.N. beim TlBr

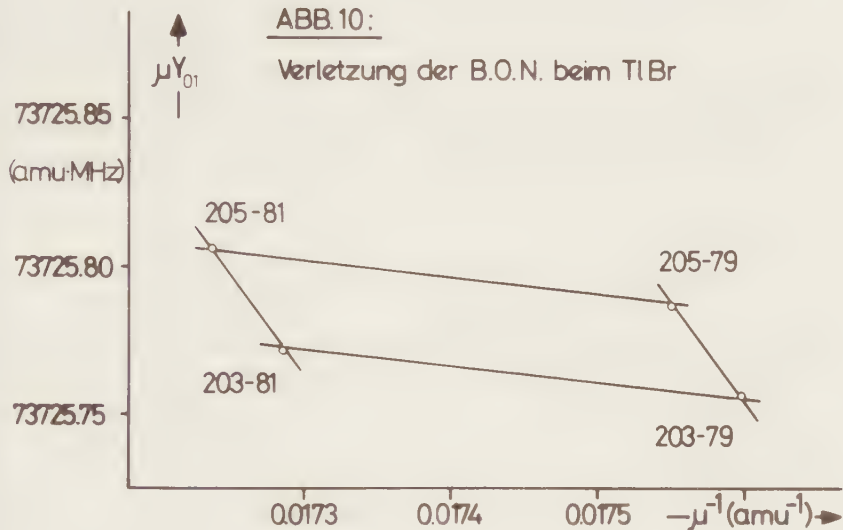
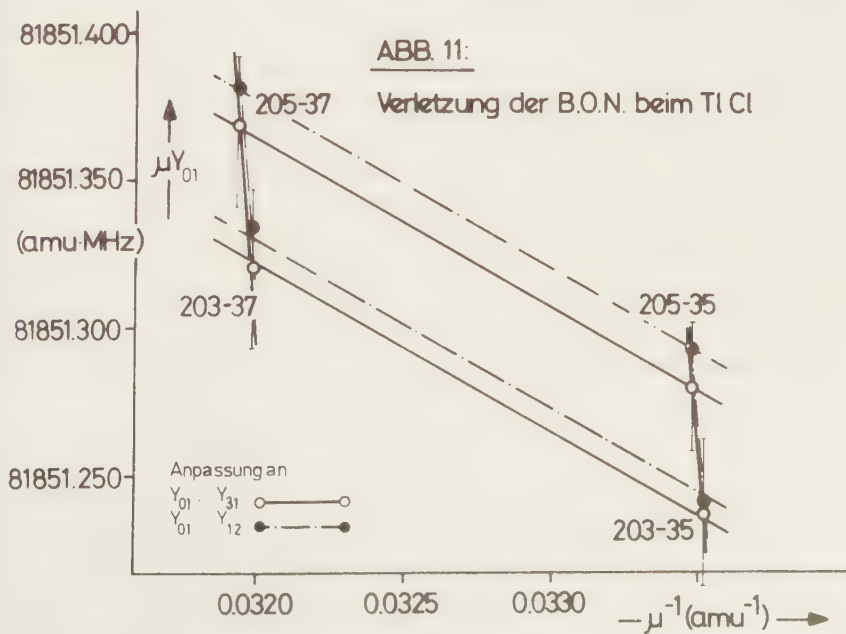


ABB. 11:

Verletzung der B.O.N. beim TlCl



Für TlCl sind die Parametersätze bis Y_{31} bzw. bis Y_{12} für die Darstellung benutzt worden. Das Mitnehmen überflüssiger Anpassungsparameter äußert sich im wesentlichen nur durch eine Parallelverschiebung des Diagramms, die Steigungen und damit die $d(\dots)$ bleiben konstant. Der Hinweis in 6.2., nicht mit verschiedenen Y_{01} , sondern gleich mit den Parametern μB_e , $d(\text{Tl})$ und $d(\text{Cl})$ auszugleichen, erfährt damit seine Berechtigung. Der gleiche Effekt tritt auch bei der Auswertung des TlBr mit verschiedener Anzahl von Ausgleichsparametern auf.

7.2. Potentialkonstanten der DUNHAM-Entwicklung

Die Ausgleichsparameter Y_{1k} sind physikalisch gesehen Koeffizienten in der Darstellung der Energieniveaus nach den Quantenzahlen J und v und auf diese Weise mit der potentiellen Energie verknüpft. Setzt man für die potentielle Energie eines Moleküls im $^1\Sigma$ -Zustand die Reihenentwicklung nach DUNHAM an, so erhält man die in 3.6. angegebenen Abhängigkeiten zwischen Energiekoeffizienten Y_{1k} und Potentialkonstanten a_i . Aus den in Kap. 5 angegebenen Parametern können die in Tabelle 12 aufgeführten Konstanten berechnet werden.

Während R_e und a_0 an die harmonische Näherung für das Potential gebunden sind, beschreiben die höher indizierten Konstanten Anharmonizitäten. Die reduzierten Koeffizientensätze nach Tabelle 10 gestatten die Angabe von a_2 und a_3 nur noch für InJ , alle anderen Konstanten sind prinzipiell unbestimmt. Andererseits hat der Beitrag des Koeffizienten Y_{1k} , der zur Bestimmung der nächst höheren a_i notwendig ist, meist nur geringen Einfluß auf den Wert dieser Konstanten. Wird z.B. $Y_{12} = 0$ gesetzt, so erniedrigen sich die Werte für a_2 um den in Spalte Δa_2 angegebenen Betrag. Dabei wurde Δa_2 berechnet nach

$$\Delta a_2 = a_2 - (9,5 + 9a_1 + 4,5a_1^2)/4 = \frac{Y_{12} \cdot Y_{01}^{1/2}}{6 (-Y_{01})^{3/2}}$$

Außerdem können die nicht mehr signifikant bestimmten Parameter Y_{1k} als obere Grenze für diese Y_{1k} angesehen werden. Daraus ergibt sich, daß die Konstanten a_2 der Thalliumhalogenide der Tab. 12 in etwa dem zweifachen Vertrauensbereich ihre Gültigkeit

Tabelle 12: Potentialkonstanten der gemessenen III-VII-Moleküle

	$R_0 [\text{\AA}]$	$a_0 [10^5 \text{ cm}^{-1}]$	a_1	a_2	Δa_2	a_3	Δa_3	a_4
00 F	1,774362	2,6800(58)	-3,2928(25)	7,906(75)	0,742	-17,3(15)	3,7	---
10 F	2,753642	2,1257(26)	-3,26066(15)	7,0886(74)	0,089	-12,506(61)	0,5	19,3 (21)
11 F	2,084429	2,54836(97)	-3,40052(47)	7,656(42)	-0,077	-13,53(35)	0,4	---
11 Cl	2,484815	2,2134(53)	-3,2585(12)	7,14(33)	0,152	-13,3 (26)	0,8	---
11 Br	2,618166	2,17399(12)	-3,27348(7)	7,0736(67)	0,0088	-12,480(54)	0,05	18,9 (25)
11 J	2,813658	2,08988(12)	-3,26485(4)	7,0261(46)	0,0054	-12,503(37)	0,03	20,6 (15)

Δa_2 : Beitrag durch den Term mit γ_{12}

Δa_3 : Auswirkung des Fehlers Δa_2 auf die Konstante a_3

behalten. Der Fehler von a_2 ist für GaF und InJ sicher nicht größer als $\pm \Delta a_2/2$. Aus der Darstellung der Konstanten a_3 als Funktion von a_1 und a_2

$$a_3 = 0,2 \left\{ \frac{2 \cdot \chi_1}{3 \cdot (\chi_1)} - 5 - a_1 \left[10 - 13a_2 + 7,5(a_1 + a_1^2) \right] + 3a_2 \right\}$$

ergibt sich, daß der Hauptbeitrag zum Fehler Δa_3 von a_3 durch den Fehler von a_2 geliefert wird:

$$\frac{\partial a_3}{\partial a_2} = \frac{13}{5} a_1 + \frac{3}{5} \approx -8$$

Eine grobe Schätzung für $\Delta a_3 \approx 10(\Delta a_2/2)$ ist in Tab. 12 unter der Rubrik Δa_3 angegeben. Damit wird lediglich die angegebene Genauigkeit von a_3 für GaF und InJ verschlechtert. Für GaF ergibt sich mit $a_3 = -17,3 \pm 3,7$ überdies, daß diese Konstante möglicherweise in den ersten beiden Stellen mit der der übrigen gemessenen Moleküle übereinstimmt.

Trends der a_1 im Vergleich zu anderen Molekülgruppen werden im nächsten Abschnitt dargestellt.

Der 'Meßbereich' für die Potentialkurve kann über das höchste gemessene Schwingungsniveau geschätzt werden. Ein Vergleich der Schwingungsenergie $E_v = \omega_e(v + 1/2)$ mit der aus der MORSE-Funktion bestimmbaren Dissoziationsenergie

$$D_0 = hc \cdot \frac{\omega_e^2}{\alpha^2 B_e^2}$$

ist in Tabelle 13 dargestellt und zeigt, daß knapp 1/10 der Potentialmulde erfaßt wurde.

Tabelle 13

	$v_{\max}$	$\omega_e [\text{cm}^{-1}]$	$E_v [\text{eV}]$	MORSE $D_0 [\text{eV}]$	nach [48] $D_0 [\text{eV}]$
Ga F	3	620,86	0,2310	2,87	6,15
In J	16	177,07	0,3513	2,48	3,35
Tl F	4	476,94	0,2366	2,73	4,50
Tl Cl	7	284,51	0,2470	2,59	3,80
Tl Br	8	193,73	0,1922	2,52	3,38
Tl J	13	150,70	0,2429	2,43	2,90

Umrechnungsfaktor $1 \text{ cm}^{-1} \triangleq 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$

Ein Blick auf die Abb. 1 bzw. 4 zeigt, daß in dem zugehörigen Kernabstandsbereich $0,92 \cdot R_e < R < 1,12 \cdot R_e$ alle betrachteten Reihenentwicklungen eine gute Näherung abgeben. Das unterschiedliche Konvergenzverhalten dieser Ansätze führt aber zu unterschiedlichen Extrapolationsbereichen in R . Die Approximation eines MORSE-Potentials durch eine Reihenentwicklung, die nach dem 4. Glied abgebrochen wird, erlaubt die weiteste Extrapolation in $R > R_e$ für den Ansatz nach THAKKAR. $R < R_e$ werden dagegen besser durch den DUNHAM-Ansatz extrapoliert.

Im Bereich $0,85 \cdot R_e < R < 1,24 \cdot R_e$ wird das MORSE-Potential durch die abgebrochene DUNHAM- bzw. THAKKAR-Reihe auf besser als 5 % wiedergegeben, und das entspricht schon etwa der dreifachen Schwingungsenergie, die maximal erfaßt wurde. Für größere Bereiche des Kernabstands läßt sich am ehesten der Ansatz nach THAKKAR heranziehen, doch müßte solche Hypothese erst an zuverlässigen Potentialmodellen überprüft werden.

Kann ein Potential durch den MORSE-Ansatz beschrieben werden, so genügen R_e und die ersten beiden Potentialkonstanten a_0 und a_1 zur vollständigen Darstellung. Ein Vergleich der ermittelten Potentialkonstanten a_2 und a_3 mit denen einer Potenzreihenentwicklung des MORSE-Potentials gibt eine Aussage über die Abweichung der tatsächlichen Potentialfunktion vom MORSE-Potential. Die Zusammenstellung in Tab. 14 zeigt eine eindeutige Tendenz der ermittelten Potentialfunktion zu flacherem Auslauf ($R > R_e$) als er durch die MORSE-Funktion gegeben ist, und zwar wirken a_2 und a_3 in der gleichen Richtung.

Tabelle 14 Abweichungen des ermittelten Potentials vom
----- MORSE-Potential

$$a_i(\text{MORSE}) - a_i(\text{DUNHAM}) := \Delta a_i$$

	Δa_2	Δa_3
Ga F	- 1,58	8,4
In J	- 0,887	3,84
Tl F	- 0,911	3,70
Tl Cl	- 0,946	4,65
Tl Br	- 0,823	3,71
Tl J	- 1,208	3,80

7.3. Weitere Molekülkonstanten

Aus den spektroskopischen Daren eines Moleküls lassen sich einige Größen konstruieren, die von den bekannten Parametern nur noch wenig abhängen; dies sind die Potentialkonstanten, einige charakteristische Größen wie die Kraftkonstanten, Anharmonizitätsverhältnisse, Dissoziationsenergien (Dipolmomente, Multipolmomente, etc.), die sich für einen Vergleich verschiedener Moleküle anbieten.

Ergänzend zu den vorangegangenen Betrachtungen wird versucht, aus der Darstellung der Potentialkonstanten a_0 und a_1 , der durch $l_e = d^3V/dR^3$ ($= 6a_0a_1/R_e^3$ nach DUNHAM) gegebenen zweiten Kraftkonstanten und des Verhältnisses D_e/B_e Aussagen über systematisches Verhalten einiger zweiatomiger Moleküle zu gewinnen, die aus den Gruppen I_a-VII_a, I_b-VII_a, III_a-VII_a und IV_a-VI_a zusammengesetzt sind [25,26,70] .

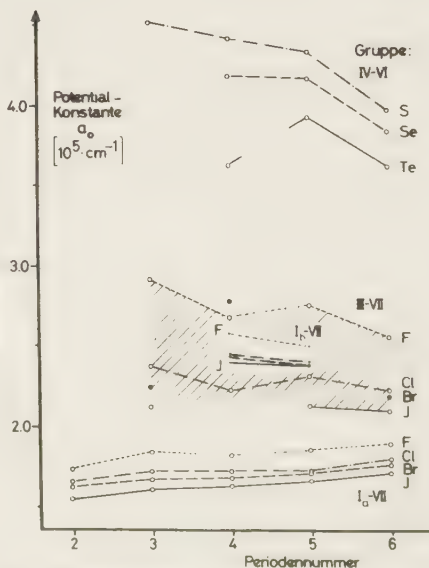


ABB 12 Potentialkonstante a_0 der harmonischen Näherung

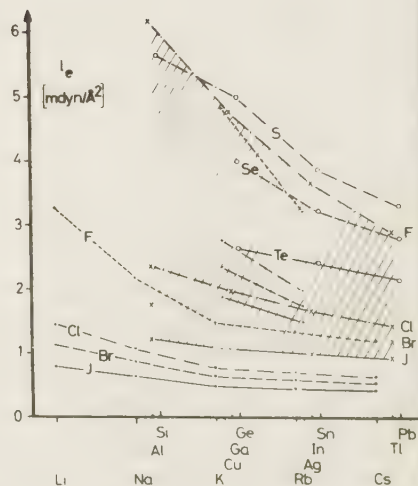
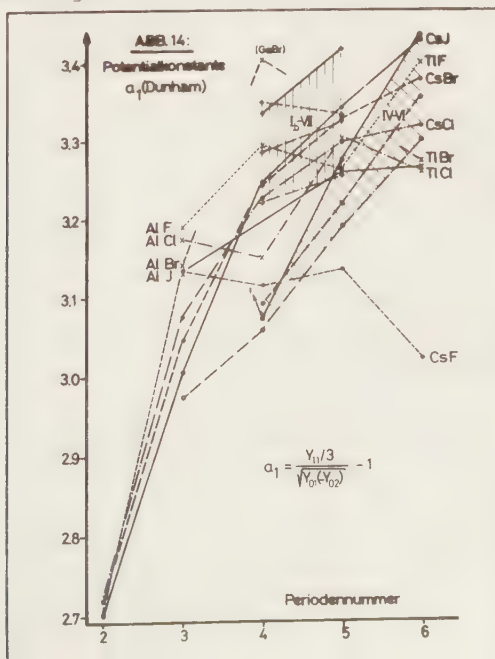


ABB 13 Zweite Kraftkonstante $l_e = d^3V/dR^3 = 6a_0a_1/R_e^3$

Als Modellvorstellung wurde lediglich eine gewisse Abhängigkeit der Konstanten von der Stellung der Atome im Periodensystem vermutet. Die verschiedenen Konstanten wurden daher über der Periodennummer des metallischen Partners aufgetragen. Zur leichteren Zuordnung wurden Verbindungslinien (zwischen gleichen Nichtmetallen) eingezeichnet, die aber weiter keine Bedeutung haben sollen.

Abb. 12 zeigt für die an die harmonische Näherung gebundene Konstante a_0 eine deutliche Gruppenstruktur und auch innerhalb einer Gruppe einen systematischen Trend, der sich in anderen Gruppen widerspiegelt. Die Größe von a_0 verdoppelt sich etwa, wenn man von den stark ionischen I-VII- zu den mehr homöopolar gebundenen IV-VI-Verbindungen geht.

Diese Tendenz bleibt auch erhalten, wenn man statt a_0 die erste Kraftkonstante $k_e = d^2V/dR^2 = 2a_0/R_e^2$ darstellt, bzw., da a_1 im Verhältnis zu a_0 wesentlich kleinere Änderungen für die verschiedenen Moleküle erfährt, auch für die zweite Kraftkonstante $l_e = k_e \cdot 3a_1/R_e$. Sie ist in Abb. 13 eingetragen. Für die Kraftkonstanten geht in zunehmendem Maße die Separation nach der Gruppenzugehörigkeit verloren.



Zusammenhänge in der Darstellung von a_1 über der Periodennummer sind etwas schwerer auszumachen, zumal Gruppenzusammenhänge nur noch wenig ausgeprägt sind und einige Werte anscheinend unsicher sind (im Rahmen der angegebenen Genauigkeit ist der Fehler der a_1 allerdings in Abbildung 14 meist nicht mehr darstellbar). Der Betrag von a_1 nimmt jedenfalls mit der Masse des metallischen Partners zu; der Einfluß des Nichtmetalls ändert sich mit der Gruppe. Die Variation von a_1 beträgt insgesamt, nimmt man die extrem kleinen Werte für die Lithiumhalogenide heraus, um 7 % ($-3,25 + 0,22$).

Die noch ungeklärte, im allgemeinen aber offenbar systematische Änderung der Konstanten a_0 , a_1 , l_e legt nahe, aus diesen Trends herausfallende Werte für fehlerhaft zu halten. Dies gilt sicher für die Moleküle SiSe und GaBr, eventuell auch für InF, InCl und GaCl. - Nimmt man eine durchweg gleichmäßige Änderung der betrachteten Größen an, so ergeben sich die 'korrigierten' Werte für den am wenigsten genau bestimmten Energiekoeffizienten Y_{02} (kHz) :

	nach [70] :	'korrigiert'	aus ω_e
Si Se	$-1,60 \pm 0,67$	$-2,67 \pm 0,13$	-2,52
Ga Br	$-0,74 \pm 0,05$	$-1,06 \pm 0,67$	-0,98
In F	$-7,5 \pm 0,4$	$-8,15 \pm 0,04$	-7,54

Über den aus optischen Spektren bekannten Wert für Y_{10} läßt sich der in der letzten Spalte angegebene Wert nach $-Y_{02} = 4Y_{01}^3/\omega_e^2$ berechnen, der für SiSe und GaBr gut mit dem 'korrigierten' Wert für Y_{02} übereinstimmt. Dagegen wird der bisherige Y_{02} -Wert des InF durch ω_e bestätigt.

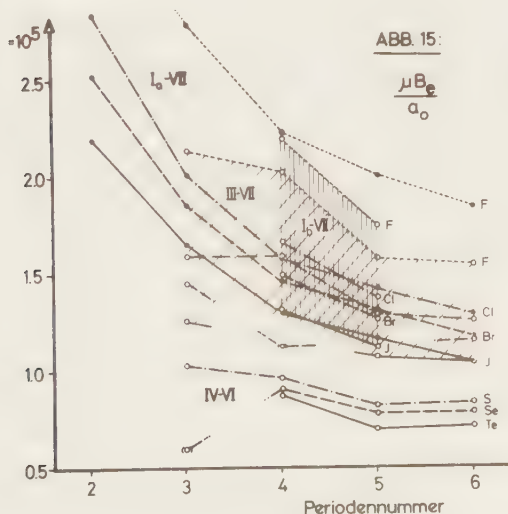
Eine denkbare Erklärung für die herausfallenden Werte (Y_{02}) wäre darin zu finden, daß die Ausgleichsparameter dieser Moleküle nur bis Y_{02} bestimmt wurden. Die vorhandenen Parameter müssen den Einfluß weiterer Y_{1k} auffangen, die wahrscheinlich nicht mehr signifikant bestimmbar sind, aber möglicherweise schon 'meßbare' Beiträge zur Übergangsfrequenz liefern. Da Y_{31} , der nächst kleinere Koeffizient nach Y_{02} , das entgegengesetzte Vorzeichen hat, wird eine Ausgleichsrechnung ohne Y_{31} ein zu kleines Y_{02} ergeben. Wahrscheinlicher ist, daß wegen

der niedrigen Rotationszustände bereits Y_{02} nicht mehr signifikant bestimmt werden konnte.

Mit den Konstanten R_e , a_0 , und a_1 sind die wichtigsten Größen erfaßt, die aus den vorliegenden Daten gewonnen werden können. Eine Kombination dieser Größen ist noch besonders charakteristisch, und zwar das Verhältnis der Rotationskonstanten zur Schwingungskonstanten,

$$\epsilon^2 := (2B_e/\omega_e)^2 = B_e/a_0 = -Y_{02}/Y_{01} \approx D_e/B_e$$

welches als eine relative Größe für die Zentrifugalaufweitung angesehen werden kann. Bis auf Korrekturen in der Größenordnung ϵ^2 entsprechen die spektroskopischen Konstanten B_e, ω_e, α_e etc. den Parametern $Y_{01}, Y_{10}, Y_{11} \dots$ und die Berechnung der a_i aus den Y_{lk} erfolgt genau in diesem Rahmen. Da ϵ^2 von der reduzierten Masse μ abhängt, wurde in Abbildung 15 stattdessen die Größe $\mu B_e/a_0$ dargestellt.



Ein Vergleich der in 7.2. betrachteten Abweichungen vom MORSE-Potential (in a_2) wird in Tabelle 15 über die Mittelwerte einer Molekülklasse durchgeführt.

Tabelle 15

	Δa_2	km/l1	nicht erfaßt:
I _a -VII _a	$-0,78 \pm 0,26$	$0,941 \pm 0,022$	LiBr, NaBr, LiI
I _b -VII _a	$-0,84 \pm 0,25$	$0,938 \pm 0,015$	CuF
III-VII	$-0,99 \pm 0,43$	$0,949 \pm 0,030$	InCl, (GaCl, GaBr)
IV-VI	$-0,13 \pm 0,89$	$0,886 \pm 0,016$	SiS, SiSe, GeTe

Die angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die Schwankungen innerhalb einer Molekülklasse. 'Nicht erfaßte' Verbindungen fallen stärker aus dem Trend heraus.

Hiernach sind die IV-VI-Verbindungen offenbar recht gut durch ein MORSE-Potential zu beschreiben. Die über den MORSE-Ansatz (s.S.67) ermittelten Dissoziationsenergien (s.S.67) der IV-VI-Klasse liegen 30 ± 26 % über den Literaturwerten (nach [48]) und unterscheiden sich auch hierin von den übrigen Molekülklassen, deren Dissoziationsenergie nach MORSE teilweise nur den halben Literaturwert erreicht.

Im allgemeinen ist die Potentialkonstante a_2 größer als die aus der Entwicklung des MORSE-Potentials folgt; das bedeutet flachere Potentialkurven für $R > R_e$ als nach MORSE. Die Dissoziationsenergien nach MORSE liegen jedoch meist unter den Literaturwerten, die nach anderen Verfahren gewonnen wurden, so daß die Potentialmulde auch tiefer sein muß als aus dem MORSE-Ansatz folgt.

In Tab. 15 sind unter km/l1 die Verhältnisse der ersten drei Kraftkonstanten aufgeführt, gemittelt über die Verbindungen einer Molekülklasse:

$$\text{km/l1} := \left[\frac{k_{e m e}}{1_e} \right]^{1/2} = \begin{cases} 0,882 & \text{nach MORSE} \\ 1 & \text{nach KRATZER} \\ 4a_2/3a_1^2 & \text{nach DUNHAM} \end{cases}$$

Dieses Verhältnis kann als Testgröße für den Potentialansatz benutzt werden; die aus dem MORSE-Ansatz und dem Ansatz von KRATZER (s.S.16) bzw. BORKMAN/PARR folgenden Werte schließen die tatsächlich gefundenen Verhältnisse ein und geben damit einen Hinweis auf einen zuverlässigen Potentialansatz.

7.4. Schlußbemerkung

Die Anwendung der DUNHAM-Entwicklung für die Potentialfunktion ergab bei den erfaßbaren Schwingungszuständen, die etwa bis $1/10$. Dissoziationsenergie reichen, eine brauchbare Näherung. Der Extrapolationsbereich ist auch bei Kenntnis von weiteren Koeffizienten, die nur durch erheblichen Meßaufwand erschlossen werden können, nicht wesentlich auszudehnen, noch ließe sich dann ohne weiteres auf die Potentialfunktion schließen.

Für Anregungen zu modifizierten Funktionen scheint der Vergleich der (ersten) ermittelten Potentialkoeffizienten mit den Entwicklungskoeffizienten einer Modellfunktion nützlich, wie es hier für die MORSE-Funktion gezeigt wurde.

Grundsätzlich sollten geeignete Testfunktionen aber über einen größeren Kernabstandsbereich verifizierbar sein, d.h. es müßte ein größerer 'Meßbereich' erfaßt werden (z.B. Daten aus IR-Spektroskopie einschließen).

Um die ungünstigen gegenseitigen Abhängigkeiten der Potentialkonstanten wenigstens teilweise zu umgehen, ist die direkte Anpassung an eine Funktion mit größerem Konvergenzbereich (z.B. Nach THAKKAR) anzustreben.

8.1. ANHANG : Formeln

Aufgeführt werden die Formeln, die zur Berechnung von Größen verwendet wurden, die aus den Ausgleichsparametern Y_{lk} erhalten werden können. Naturkonstanten wurden entnommen: E.R.COHEN/B.N.TAYLOR: J. Phys. Chem. Ref. Data 2, 717 (1973).

$$a_0 [\text{MHz}]; \quad Y_{lk} [\text{MHz}] ; \quad 1 \text{ MHz} \hat{=} 10^6 \cdot \text{c}^{-1} [\text{cm}^{-1} \cdot \text{s}] \text{ cm}^{-1}.$$

$$R_e [\text{\AA}] = (h/8\pi^2 \mu_B)^{1/2} = (505379,0(39) \cdot \mu^{-1} [\text{amu}^{-1}] \cdot Y_{01}^{-1} [\text{MHz}^{-1}])^{1/2}$$

$$a_0 = Y_{01}^2 (-Y_{02})^{-1}$$

$$a_1 = -1 + Y_{11} Y_{01}^{1/2} \cdot (-Y_{02})^{-1/2/3}$$

$$\begin{aligned} a_2 &= 0,25 \{ Y_{12} Y_{01}^{1/2} \cdot (-Y_{02})^{-3/2/3} + 9,5 + 9a_1 + 4,5 a_1^2 \} \\ &= 0,25 \{ Y_{12} Y_{01}^{1/2} \cdot (-Y_{02})^{-3/2/3} + 5 + Y_{11}^2 Y_{01}^{-1} (-Y_{02})^{-1/2} \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_3 &= 0,2 \{ Y_{21} (-Y_{02})^{-1/2/3} - 5 - a_1 (10 - 13a_2 + 7,5(a_1 + a_1^2)) + 3a_2 \} \\ &= 0,4\bar{6} \{ Y_{21} (-Y_{02})^{-1} - 1,5 - 0,25b + 0,75b^2 + 1,425b^3 \\ &\quad - Y_{12} Y_{01}^{1/2} (-Y_{02})^{-3/2/3} + 0,14 \cdot Y_{12} Y_{11} (-Y_{02})^{-2} \\ &\quad \text{mit } b := a_1 + 1 = 0,3 \cdot Y_{11} Y_{01}^{-1/2} (-Y_{02})^{-1/2} \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_4 &= 0,0\bar{6} \{ 0,6 Y_{01} Y_{22} Y_{02}^2 + 65 + 125a_1 - 117a_1 a_2 + 47,5a_1 a_3 \\ &\quad + 123,75a_1^2 - 103,5a_1^2 a_2 + 90a_1^3 + 45a_1^4 + 30a_3 - 61a_2 + 26a_2^2 \} \end{aligned}$$

$$Y_{03} = 2Y_{02}^2 Y_{01}^{-1} + 0,3 \cdot Y_{11} (-Y_{02})^{3/2} Y_{01}^{-3/2}$$

$$\begin{aligned} Y_{13} &= 0,375 (-Y_{02})^{5/2} Y_{01}^{-3/2} \cdot (233 + 279a_1 + 189a_1^2 + 63a_1^3 \\ &\quad + 26,6a_3 - 88a_1 a_2 - 120a_2) \end{aligned}$$

$$Y_{00} = 0,125 \cdot Y_{01} (3a_2 - 1,75a_1^2)$$

$$Y_{10} = 2 \cdot Y_{01}^{3/2} \cdot (-Y_{02})^{-1/2} \approx \omega_e$$

$$\begin{aligned} Y_{20} &= 1,5 \cdot Y_{01} (a_2 - 1,25a_1^2) \approx -\omega_e x_e \\ &= 0,25 Y_{12} Y_{01}^{3/2} (-Y_{02})^{-3/2} - 0,02083 Y_{11}^2 (-Y_{02})^{-1} + 1,25 Y_{01}^{1/2} (-Y_{02})^{-1/2} Y_{11} \end{aligned}$$

$$Y_{30} = 0,25 Y_{01}^{1/2} (-Y_{02})^{1/2} \cdot (10a_4 - 35a_1 a_3 - 8,5a_2^2 + 56,25a_1^2 a_2)$$

8.2. ANHANG : Frequenztabellen

In den folgenden Frequenzlisten stehen in der

1. Spalte : die Massenzahlen der jeweiligen Isotopenkombination
2. Spalte : die Rotationsquantenzahl J des Grundzustands
3. Spalte : die Schwingungsquantenzahl v
4. Spalte : die gemessenen Absorptionsfrequenzen (in MHz)
5. Spalte : der Gewichtungsfaktor $\Delta \approx 1/10$ Linienhalbwertsbreite
6. Spalte : die Abweichung zwischen gemessener und über den Ausgleich berechneter Frequenz (in KHz)
7. Spalte : (nur bei InJ) die auf den ungestörten Übergang reduzierte Frequenz, die hier ausgeglichen wird

8.2.1. Gemessenes Rotationsspektrum des GaF

MOLEKÜL	J	V	FREQUENZ	FEHL	OBS-CAL
69 19	0	0	21470.269	11.0	5.0
	0	1	21299.746	11.0	-4.3
	0	2	21130.455	11.0	-8
	0	3	20962.379	14.0	2.0
	1	0	42940.169	15.0	-13.2
	1	1	42599.160	35.0	3.7
	1	2	42260.581	40.0	12.2
	4	0	107344.406	13.0	3.9
	4	1	106491.865	30.0	.2
	4	2	105645.420	24.0	-3.3
71 19	0	0	21339.765	10.0	2.4
	0	1	21170.801	11.0	.4
	0	2	21003.047	21.0	4.0
	0	3	20836.460	50.0	-26.4
	1	0	42679.203	25.0	19.5
	1	1	42341.238	100.0	-23.1
	4	0	106691.971	18.0	-8.0
	4	1	105847.205	30.0	5.3
	4	2	105008.445	35.0	2.7

STANDARDABWEICHUNG = 7.6 KHz

In diesem Falle (GaF) sind in Spalte 4 ausnahmsweise nicht die gemessenen, sondern Mittelwerte der auf den ungestörten Übergang zurückgerechneten Frequenzen aufgeführt; gemessen wurden Übergänge mit $\Delta F = +1$ und $\Delta F = 0$.

8.2.2. Gemessenes Rotationsspektrum des In J

MOLEKÜL	J	V	FREQUENZ	FEHL	OBS-CAL	KORR.FREQ.
115 127	30	0	68405.751	60.0	-1.6	68405.681
	30	1	68212.532	68.0	-27.7	68212.463
	30	2	68019.685	80.0	4.7	68019.616
	31	0	70610.822	48.0	-10.2	70610.762
	31	1	70411.400	80.0	-7.8	70411.340
	31	2	70212.301	40.0	-6.1	70212.242
	31	3	70013.528	71.0	-1.4	70013.469
	31	4	69815.092	76.0	-17.4	69815.034
	31	5	69616.934	75.0	-8.2	69616.876
	31	6	69419.133	52.0	1.2	69419.075
	31	7	69221.649	61.0	6.0	69221.592
	31	8	69024.465	52.0	-10.5	69024.408
	31	9	68827.621	66.0	-7.8	68827.565
	31	10	68631.092	70.0	-10.6	68631.036
	31	11	68434.889	120.0	-7.5	68434.833
	32	0	72815.758	84.0	-6.6	72815.708
	32	1	72610.115	78.0	6.2	72610.065
	32	2	72404.794	80.0	7.3	72404.744
	32	3	72199.791	84.0	-6.9	72199.742
	32	4	71995.134	83.0	-7.9	71995.085
	32	5	71790.820	82.0	1.6	71790.771
	32	6	71586.808	80.0	-19.0	71586.759
	32	7	71383.161	82.0	-6.3	71383.112
	32	8	71179.828	55.0	-10.9	71179.780
	32	9	70976.835	120.0	-6.3	70976.787
	32	10	70774.169	80.0	-5.3	70774.121
	32	11	70571.848	80.0	10.7	70571.800
	32	12	70369.848	80.0	18.0	70369.800
	36	0	81633.962	55.0	11.7	81633.932
	36	1	81403.379	60.0	10.4	81403.349
	36	2	81173.176	60.0	15.0	81173.146
	47	0	105869.054	22.0	-1.5	105869.057
	47	1	105569.922	19.0	-8.1	105569.925
	47	2	105271.287	34.0	-3.0	105271.290
	47	3	104973.152	25.0	17.3	104973.155
	47	4	104675.466	29.0	2.4	104675.469
	47	5	104378.286	28.0	10.0	104378.289
	48	0	108071.009	40.0	-7.9	108071.012
	48	1	107765.660	24.0	-0.6	107765.663
	48	2	107460.797	40.0	-2.6	107460.800
	48	3	107156.442	27.0	8.5	107156.445
	48	4	106852.557	32.0	-4.7	106852.560
	48	5	106549.185	40.0	1.4	106549.188
	48	6	106246.301	51.0	2.5	106246.304

Fortsetzung : Gemessenes Spektrum des In J

MOLEKÜL	J	V	FREQUENZ	FEHL	OBS-CAL	KORR.FREQ.
115 127	49	0	110272.759	29.0	6.1	110272.762
	49	1	109961.174	27.0	8.4	109961.177
	49	2	109650.074	33.0	-9.9	109650.077
	49	3	109339.510	30.0	2.9	109339.513
	49	4	109029.439	31.0	4.4	109029.442
	49	5	108719.866	25.0	0.1	108719.869
	49	6	108410.807	30.0	6.6	108410.810
	49	7	108102.234	40.0	-3.4	108102.237
	49	8	107794.168	38.0	-8.4	107794.171
	49	9	107486.619	30.0	2.3	107486.622
	49	10	107179.566	41.0	8.3	107179.569
	49	11	106872.996	45.0	-2.9	106872.999
	49	12	106566.944	45.0	4.3	106566.947
	49	14	105956.329	50.0	11.6	105956.332
	50	5	110890.309	18.0	-9.5	110890.312
	50	6	110575.060	33.0	-12.5	110575.063
	50	7	110260.347	36.0	7.9	110260.350
	50	9	109632.410	36.0	2.3	109632.413
	50	10	109319.217	41.0	8.5	109319.220
	50	11	109006.522	50.0	2.6	109006.525
	50	12	108694.342	38.0	2.2	108694.345
	50	13	108382.687	65.0	17.8	108382.690
	51	12	110821.490	45.0	-16.0	110821.493
	51	14	110186.447	50.0	-15.4	110186.450
	51	15	109869.707	70.0	-10.4	109869.710
	51	16	109553.504	150.0	14.5	109553.507
113 127	31	0	71266.508	70.0	11.2	71266.448
	31	1	71064.292	70.0	5.0	71064.232
	31	2	70862.397	75.0	-9.7	70862.338
	31	3	70660.845	100.0	-10.6	70660.786
	31	4	70459.634	100.0	0.7	70459.576
	46	0	104629.089	30.0	5.8	104629.092
	46	1	104332.110	30.0	12.2	104332.113
	47	0	106851.674	39.0	1.3	106851.677
	48	0	109074.027	45.0	-10.3	109074.030
	48	1	108764.413	34.0	-2.8	108764.416
	48	2	108455.306	30.0	7.0	108455.309
	48	3	108146.682	39.0	-4.3	108146.685
	48	4	107838.579	50.0	1.9	107838.582
	49	1	110980.222	42.0	-10.7	110980.225
	49	2	110664.800	38.0	-8.3	110664.803
	49	3	110349.890	41.0	-8.3	110349.893
	49	4	110035.496	40.0	-6.0	110035.499
	49	5	109721.622	37.0	3.1	109721.625

8.2.3. Gemessenes Rotationsspektrum des Tl F

MOLEKÜL	J	V	FREQUENZ	FEHL	OBS-CAL
205 19	0	0	13334.686	5.0	-0.6
	0	1	13244.894	7.0	-2.0
	0	2	13155.481	10.0	-1.5
	1	0	26669.233	5.0	.3
	1	1	26489.651	5.0	-1.2
	1	2	26310.821	6.0	-1.2
	2	0	40003.498	18.0	.6
	2	1	39734.140	28.0	14.9
	2	2	39465.883	60.0	1.5
	3	0	53337.344	30.0	3.7
	3	1	52978.179	31.0	2.0
	3	2	52620.522	28.0	3.5
	3	3	52264.368	25.0	-2.7
	3	4	51909.731	50.0	-8.2
	4	0	66670.621	11.0	.3
	4	1	66221.672	20.0	5.9
	4	2	65774.591	25.0	-1.5
	4	3	65329.409	25.0	1.7
	4	4	64886.116	50.0	-1.5
	5	0	80003.194	32.0	-3.9
	5	1	79464.453	25.0	1.3
	5	2	78927.960	24.0	-2.8
	5	3	78393.743	35.0	3.2
	5	4	77861.800	40.0	8.6
	6	0	93334.925	30.0	-6.4
	6	1	92706.385	30.0	-8.2
	7	0	106665.682	17.0	1.6
	7	1	105947.353	24.0	3.2
	7	2	105232.029	57.0	-1.0
	7	3	104519.735	60.0	5.5
	7	4	103810.458	38.0	-4.6
203 19	0	0	13345.818	5.0	-1.2
	0	1	13255.916	7.0	1.1
	0	2	13166.391	10.0	2.5
	2	0	40036.892	24.0	.9
	3	0	53381.864	30.0	-1.1
	3	1	53022.253	30.0	2.5
	3	2	52664.152	37.0	7.7
	3	3	52307.562	60.0	10.7
	4	0	66726.271	34.0	-2.6
	4	1	66276.750	34.0	-6.2
	4	2	65829.115	40.0	-8.0
	5	0	80069.978	26.0	-1.9
	5	1	79530.556	27.0	-1.3
	5	2	78993.399	26.0	2.2
	6	1	92783.496	70.0	-16.8
	7	0	106754.716	70.0	3.2
	7	1	106035.472	100.0	-9.8

8.2.4. Rotationsspektrum des TlCl

Angepaßt wurde an 4 Parameter Y_{01} sowie Y_{11} , Y_{21} , Y_{02} , Y_{31} , Y_{12} einschließlich der berechneten Y_{03} und Y_{13} .

(Siehe hierzu Anhang 8.3.)

		J	V	FREQUENZ	FEHL	OBS-CAL
205	35	19	0	109325.991	24.0	2.8
		19	1	108849.840	19.0	-2.2
		19	2	108374.666	23.0	3.2
		19	3	107900.464	22.0	5.0
		19	4	107427.232	25.0	-7.6
		19	5	106955.010	29.0	-3.6
		19	6	106483.791	27.0	1.1
		19	7	106013.579	38.0	1.6
		18	0	103863.041	24.0	-5.7
205	37	19	0	104287.533	26.0	4.6
		19	1	103843.938	35.0	-1.0
		20	0	109498.361	30.0	3.8
		20	1	109032.590	19.0	-3.4
		20	2	108567.745	27.0	-4.7
		20	3	108103.849	35.0	11.5
203	35	18	0	104012.080	29.0	-6.8
		19	0	109482.869	35.0	1.4
		19	1	109005.706	45.0	10.8
		19	2	108529.489	25.0	-3.3
		19	3	108054.281	45.0	13.3
203	37	19	0	104444.422	34.0	5.7
		19	1	103999.833	36.0	3.6
		20	0	109663.094	70.0	7.0
		20	1	109196.264	28.0	-3.6
STANDARD DEV.=			5.86 KHZ			

8.2.5. Gemessenes Rotationsspektrum des TlBr

205	79	J	V	FREQUENZ	FEHL	OBS-CAL
		27	4	71447.265	29.0	7.0
		27	4	71447.258	37.0	-1.0
		15	0	41337.261	28.0	-1.7
		15	1	41211.616	22.0	-5.8
		25	0	67161.834	25.0	3.0
		25	1	66957.647	15.0	2.7
		25	2	66753.733	16.0	-4.5
		25	3	66550.111	22.0	-1.7
		25	4	66346.765	20.0	-2.7
		25	5	66143.712	19.0	-5.5
		25	6	65940.927	26.0	-2.1
		25	7	65738.434	50.0	-2.5
		25	8	65536.248	100.0	12.5
		26	0	69743.508	14.0	1.1
		26	1	69531.469	31.0	-1.1
		26	2	69319.714	33.0	-4.5
		26	3	69108.270	21.0	-9.0
		26	4	68897.098	21.0	-1.9
		26	5	68686.224	23.0	-1.9
		26	7	68269.371	26.0	-3.4
		27	0	72325.015	15.0	-3.3
		27	1	72105.126	21.0	-1.0
		27	2	71885.531	23.0	-2.1
		27	3	71666.241	21.0	-2.8
		27	4	71447.259	19.0	-1.0
		27	5	71228.577	26.0	-1.2
		27	7	70792.130	27.0	-2.3
		27	8	70574.375	23.0	-4.0
		31	0	82649.268	28.0	-3.6
		31	1	82397.966	38.0	-1.9
		31	2	82146.999	41.0	-2.2
		31	3	81896.378	35.0	-9.0
		31	4	81646.119	35.0	-1.3
		31	5	81396.201	44.0	-2.4
		31	6	81146.615	80.0	-2.6
		31	7	80897.391	43.0	-1.2
		31	8	80648.532	35.0	-1.3
		35	0	92970.366	22.0	-1.6
		35	1	92687.647	20.0	-1.1
		35	2	92405.394	34.0	-2.1
		35	4	91841.823	32.0	-2.5
		35	5	91560.660	60.0	-0.6
		35	6	91279.892	36.0	-0.8
		38	0	100708.880	17.0	-1.1
		38	1	100402.595	39.0	-5.8
		38	2	100096.742	26.0	-0.6
		38	3	99791.299	31.0	-4.4
		38	4	99486.297	78.0	-3.8
		41	0	108445.229	24.0	-1.1
		41	1	108115.320	24.0	-8.8
		41	2	107786.011	27.0	-9.0
		41	3	107457.087	36.0	-18.0
		41	4	107128.587	48.0	-4.3
		41	4	107128.600	39.0	-2.7
		41	4	107128.594	34.0	-2.7
		41	5	106800.560	45.0	-10.5
		42	1	110685.803	40.0	-5.3
		42	2	110342.582	38.0	-2.9
		42	3	110011.822	43.0	-7.6
		42	4	109675.504	80.0	-11.9
		42	5	109334.680	65.0	-5.1
		42	6	109004.310	62.0	-13.6
		42	7	108669.435	50.0	-1.9

8.2.5. . nach T1 Br

MOLEKÜL	J	V	FREQUENZ	FEHL	OBS-CAL
2o5 81	25	0	65965.713	15.0	-5.7
	25	2	65568.486	26.0	3.9
	25	3	65370.273	21.0	3.2
	25	4	65172.334	17.0	4.6
	25	5	64974.673	30.0	11.2
	26	0	68501.450	19.0	6.8
	26	1	68295.054	15.0	8.5
	26	2	68088.918	22.0	-10.4
	26	3	67883.089	22.0	-3.6
	26	4	67677.535	23.0	-4.1
	26	5	67472.270	21.0	1.1
	26	6	67267.276	19.0	-6.9
	26	7	67062.581	27.0	-1.2
	27	0	71037.007	10.0	-1.1
	27	1	70822.971	19.0	5.9
	27	2	70609.205	16.0	-9.0
	27	3	70395.758	25.0	3.3
	27	4	70182.593	22.0	4.8
	27	5	69969.716	35.0	.6
	27	6	69757.133	38.0	-4.4
	31	0	81177.534	50.0	-3.7
	31	1	80932.913	33.0	-5.5
	31	2	80688.630	30.0	-1.7
	35	0	91315.016	25.0	-6.6
	35	1	91039.827	28.0	.7
	35	2	90764.995	31.0	-8.8
	35	3	90490.561	31.0	4.5
	35	4	90216.482	40.0	-3.7
	35	5	89942.798	34.0	5.5
	35	6	89669.466	33.0	-12.4
	35	7	89396.556	44.0	11.5
	36	0	93848.867	19.0	-6.3
	36	1	93566.027	23.0	-5.7
	36	2	93283.579	28.0	2.7
	36	3	93001.497	22.0	-8.6
	36	4	92719.823	33.0	1.3
	36	5	92438.515	36.0	-11.0
	36	6	92157.611	54.0	-8.9
	38	0	98915.912	50.0	3.6
	39	0	101449.084	11.0	3.1
	39	1	101143.312	11.0	4.6
	39	2	100837.948	12.0	-1.4
	39	3	100532.993	35.0	-15.2
	39	4	100228.488	26.0	2.6
	41	0	106514.710	24.0	4.0
	41	1	106193.649	23.0	5.0
	41	2	105873.021	40.0	2.8
	41	3	105552.830	36.0	-1.1
	42	0	109047.137	57.0	-9.7
	42	1	108718.440	53.0	-4.4
	43	2	110907.092	56.0	4.5
	43	3	110571.641	56.0	-11.5
	43	4	110236.676	47.0	-1.7
	43	5	109902.174	55.0	9.6
	43	6	109568.126	65.0	11.6
	43	7	109234.521	100.0	-8.2

8.2.5. noch T1 Br

MOLEKÜL	J	V	FREQUENZ	FEHL	OBS-CAL
203 79	25	0	67345.781	19.0	10.8
	1		67140.742	17.0	-1.5
	25	2	66935.997	20.0	-1.2
	25	3	66731.540	19.0	-4.5
	25	0	69934.513	16.0	-1.6
	25	1	69721.610	34.0	8.7
	25	2	69508.978	19.0	-3.2
	25	3	69296.649	54.0	-5.5
	27	0	72523.099	21.0	9.4
	27	1	72302.279	25.0	-12.6
	27	2	72081.798	27.0	1.2
	27	3	71861.609	22.0	2.8
	27	4	71641.719	20.0	-1.8
	25	0	93224.919	28.0	-7.7
	25	1	92941.038	27.0	-6.1
	25	2	92657.556	43.0	4.8
	25	3	92374.451	29.0	1.5
	25	4	92091.743	37.0	3.0
	25	0	100984.600	23.0	-2.9
	25	1	100677.062	23.0	-1.6
	25	2	100369.953	36.0	6.5
	40	0	106156.526	30.0	4.5
	40	2	110649.711	60.0	-14.6
	40	3	110311.562	44.0	-14.7
203 81	25	0	66149.672	14.0	7.3
	1		65950.071	18.0	-7.0
	25	2	65750.760	26.0	-4.7
	25	3	65551.725	30.0	2.1
	25	0	68692.447	13.0	-9.2
	25	1	68485.200	15.0	6.0
	25	2	68278.215	16.0	1.1
	25	3	68071.512	15.0	-4.7
	25	4	67865.109	19.0	5.6
	25	0	67658.976	50.0	1.0
	25	1	71235.084	25.0	-2.1
	27	1	71020.160	19.0	12.4
	27	2	70805.502	19.0	5.5
	27	3	70591.140	21.0	-8.9
	27	4	70377.091	18.0	2.2
	27	5	70163.323	27.0	-1.5
	35	0	91569.595	29.0	1.5
	35	1	91293.248	29.0	3.5
	35	2	91017.286	29.0	14.7
	35	3	90741.684	36.0	8.5
	35	4	90466.457	38.0	-1.3
	35	5	90191.623	58.0	2.1
	36	0	94110.494	22.0	-5.6
	36	1	93826.463	22.0	-12.2
	36	2	93542.830	31.0	-6.3
	36	4	92976.726	60.0	3.0
	36	0	99191.641	36.0	-3.9
	39	0	101731.887	39.0	17.0
	39	1	101424.812	40.0	-3.7
	39	2	101118.190	48.0	10.8
	39	3	100811.962	27.0	0.0
	39	4	100506.175	40.0	9.7
	39	5	100200.804	44.0	13.4
	40	0	109351.077	40.0	-8.6
	40	1	109021.018	53.0	15.5

8.2.6. T1 J

MOLEKÜL 20° 12'	J	V	FREQUENZ	FEHL	OBS-CAL
	42	0	64924.744	39.0	5.8
	42	1	64753.360	42.0	-1.4
	42	2	64582.105	37.0	7.9
	42	3	64410.988	41.0	-7.9
	42	4	64240.055	40.0	-3.5
	42	5	64069.281	42.0	-4.6
	42	6	63898.676	35.0	-1.9
	43	0	71549.319	38.0	-5.6
	43	1	71373.909	37.0	-2.1
	43	2	71198.663	20.0	-0.9
	43	3	71023.566	39.0	2.4
	43	4	70848.670	30.0	-1.0
	43	5	70673.927	30.0	.3
	43	6	70499.350	30.0	-1.4
	43	7	70324.945	31.0	-0.8
	43	8	70150.715	35.0	4.3
	43	9	69976.644	38.0	-2.7
	43	10	69802.753	42.0	-1.6
	43	11	69629.037	43.0	2.0
	43	12	69455.497	38.0	8.3
	43	13	69282.120	40.0	3.6
	48	0	79670.271	30.0	-6.8
	48	1	79474.928	30.0	-3.1
	48	2	79279.768	25.0	-1.6
	48	3	79084.794	31.0	.1
	48	4	78890.003	35.0	-1.9
	48	5	78695.415	28.0	11.6
	48	6	78500.982	32.0	-8.1
	48	7	78306.761	32.0	-4.8
	48	8	78112.721	34.0	-10.3
	48	9	77918.879	39.0	-8.5
	48	10	77725.228	44.0	-7.0
	49	8	79704.756	39.0	-16.0
	49	9	79506.966	38.0	-6.1
	49	10	79309.367	34.0	-0.6
	53	0	87788.113	28.0	-4.0
	53	1	87572.837	30.0	-0.1
	53	2	87357.766	26.0	4.8
	53	3	87142.886	36.0	-4.2
	53	4	86928.230	38.0	5.1
	53	5	86713.781	36.0	14.9
	54	0	89411.286	20.0	2.9
	54	1	89192.004	21.0	-12.6
	54	2	88972.969	23.0	11.2
	54	3	88754.113	26.0	5.3
	54	4	88535.478	30.0	10.8
	54	5	88317.041	32.0	4.0
	54	6	88098.804	27.0	-14.2
	54	7	87880.823	39.0	11.5
	54	9	87445.450	31.0	11.6
	55	0	91034.308	19.0	-14.4
	55	1	90811.059	24.0	2.7
	55	2	90588.009	23.0	-5.7
	55	3	90365.186	27.0	.5
	55	4	90142.576	25.0	6.3
	55	5	89920.158	23.0	-10.1
	55	6	89697.995	24.0	13.3
	55	7	89476.013	30.0	1.8

8.2.6.

205 127

55	8	87254.253	42.0	-4.7
55	9	87032.733	20.0	10.9
55	10	88811.394	24.0	-11.1
55	11	88540.301	23.0	-0.8
56	0	92657.146	20.0	2.6
56	1	92429.953	22.0	-0.6
56	2	92202.931	20.0	1.9
56	3	91976.122	21.0	1.1
56	4	91749.534	23.0	4.2
56	5	91523.144	26.0	-12.0
56	6	91296.541	30.0	-11.6
56	7	91071.064	27.0	-4.6
56	8	90845.340	33.0	-15.3
56	9	90619.685	33.0	4.4
56	10	90394.598	36.0	3.4
56	11	90169.563	48.0	17.9
56	12	89944.723	46.0	-7.1
56	13	89720.122	55.0	-10.4
57	0	94279.931	24.0	-1.4
57	1	94048.715	26.0	9.0
57	2	93817.704	33.0	5.4
57	3	93586.904	30.0	-7.4
57	4	93356.330	36.0	-15.0
57	5	93126.001	35.0	.4
57	6	92895.896	31.0	17.0
57	7	92665.941	30.0	-0.1
57	8	92436.306	30.0	-1.9
57	9	92206.863	36.0	2.7
57	10	91977.650	44.0	10.8
57	12	91519.896	62.0	15.7
58	4	94963.015	23.0	2.2
58	5	94728.704	26.0	7.1
58	6	94494.603	25.0	-4.7
58	7	94260.754	30.0	7.9
58	8	94027.114	35.0	1.0
58	9	93793.710	43.0	.5
58	10	93560.536	40.0	-0.3
60	0	99147.260	34.0	5.5
60	1	98904.076	46.0	7.9
60	2	98661.112	39.0	-0.3
64	0	105634.828	32.0	-2.9
64	1	105375.703	40.0	1.9
64	2	105116.800	48.0	-13.8
64	3	104854.176	42.0	2.9
64	4	104594.770	40.0	-10.0
64	5	104341.639	56.0	3.4
65	6	103681.369	80.0	2.9
65	8	105158.418	80.0	11.6
67	0	110498.782	28.0	-9.9
67	1	110227.705	24.0	0.8
67	2	109956.874	33.0	15.7
67	3	109686.282	30.0	-3.4
67	4	109415.963	24.0	-3.6
67	5	109145.906	33.0	-2.0
68	3	111295.322	60.0	8.2
68	4	111021.026	50.0	5.3
68	5	110746.937	70.0	-3.7
68	6	110473.222	38.0	-2.7
68	7	110199.736	47.0	4.2
68	8	109926.500	62.0	5.7
68	9	109653.724	67.0	-7.1
68	10	109380.537	36.0	-2.2
68	11	109108.431	150.0	10.0

8.2.6. T1 1

203 121

42	0	70184.213	14.0	4.3
42	1	70017.816	25.0	4.5
42	2	69843.573	30.0	-4.9
42	3	69671.510	30.0	1.3
42	4	69499.610	25.0	3.5
42	5	69327.870	30.0	3.9
42	6	69156.247	28.0	2.8
42	7	68984.993	30.0	13.6
42	8	68813.652	25.0	-0.4
42	9	68642.576	43.0	-7.9
42	10	68471.687	41.0	2.3
43	0	71818.884	35.0	5.1
43	1	71642.458	35.0	5.6
43	2	71466.216	34.0	2.6
43	3	71290.146	14.0	3.4
43	4	71114.243	26.0	2.3
43	5	70938.511	14.0	2.6
43	6	70762.946	28.0	-0.4
43	7	70587.556	32.0	0.5
43	8	70412.330	55.0	-6.2
44	9	70236.773	33.0	3.8
44	0	70061.045	41.0	7.0
44	1	69885.471	44.0	-15.0
44	2	69709.106	36.0	-2.9
44	3	69533.896	35.0	-11.4
44	4	69357.880	36.0	-2.4
44	5	69181.334	33.0	2.3
44	6	69005.737	30.0	-2.6
44	7	68829.234	33.0	-2.0
44	8	68653.451	30.0	3.1
44	9	68477.868	37.0	6.7
44	0	68302.982	38.0	.1
44	1	68127.314	38.0	3.3
44	2	67951.854	43.0	5.5
44	3	67776.544	60.0	-2.2
44	4	67601.005	20.0	-4.2
44	5	67425.491	36.0	-10.4
44	6	67249.142	20.0	-10.9
44	7	67073.046	25.0	-18.7
44	8	66897.210	27.0	-27.6
44	9	66721.564	27.0	-8.4
44	0	66545.132	33.0	11.8
44	1	66369.842	26.0	10.2
44	2	66193.872	35.0	13.9
44	3	66017.060	52.0	10.1
44	4	65841.140	36.0	2.1
44	5	65665.618	30.0	-2.9
44	6	65489.319	35.0	2.0
44	7	65313.227	36.0	-0.2
44	8	65137.355	25.0	2.7
44	9	64961.644	33.0	7.7
44	0	64785.842	34.0	-10.1
44	1	64609.012	32.0	-14.6
44	2	64433.023	50.0	2.4
44	3	64257.241	41.0	6.9

8.2.6. 11 J

MOLEKÜL	J	V	FREQUENZ	FEHL	OBS-CAL
203 127	56	0	93006.127	30.0	3.8
	56	1	92777.607	32.0	10.0
	56	2	92549.291	32.0	3.3
	56	3	92321.198	31.0	1.7
	56	4	92093.332	35.0	8.3
	56	5	91865.671	37.0	.2
	56	6	91638.249	34.0	10.4
	56	7	91411.042	50.0	14.1
	56	8	91184.038	44.0	-1.7
	56	9	90957.262	60.0	-12.9
	57	0	94634.963	26.0	.6
	57	1	94402.402	30.0	-25.0
	57	2	94170.116	26.0	3.7
	57	3	93938.021	30.0	1.7
	57	4	93706.146	33.0	-3.0
	57	5	93474.509	43.0	6.8
	57	6	93243.077	44.0	-3.0
	57	7	93011.898	60.0	14.8
	57	8	92780.915	60.0	2.2
	60	0	99520.578	34.0	-0.4
	60	1	99276.003	39.0	-12.4
	60	2	99031.682	40.0	-2.5
	60	3	98787.569	60.0	-17.6
	60	4	98543.731	34.0	7.7
	60	5	98300.061	39.0	-13.8
	61	0	101148.817	28.0	9.1
	61	1	100900.238	31.0	2.3
	61	2	100651.905	30.0	5.6
	61	3	100403.803	35.0	2.8
	61	4	100155.933	31.0	-5.9
	61	5	99908.319	40.0	2.4
	61	6	99660.920	46.0	-14.3
	61	7	99413.788	60.0	-5.0
	67	0	110914.770	38.0	10.4
	67	1	110642.128	42.0	-4.2
	67	2	110369.769	32.0	5.4
	67	3	110097.663	60.0	8.1
	68	5	111161.295	100.0	17.3

3.3. ANHANG : Anpassung des Thalliumchlorids

Die vorliegenden 24 Übergangsfrequenzen wurden an 7 bis 11 Variable angepaßt.

Y01=	2740.0140	.00190	MHZ	$s_1 = 12,7 \text{ kHz}$		
Y01=	2613.5633	.00190	MHZ			
Y01=	2743.9516	.00190	MHZ			
Y01=	2617.5007	.00188	MHZ			
Y11=	-11.9287	.00013	MHZ			
Y21=	12.3160	.01891	KHZ			
Y02=	-1.1286	.00251	KHZ			
Y03=	-1.1213	.00062	HZ/1000	QUOTA	-41.810	MHZ
				QUOTA	-2.976	KHZ
Y01=	2740.0152	.00087	MHZ	$s_2 = 5,72 \text{ kHz}$		
Y01=	2613.5644	.00087	MHZ			
Y01=	2743.9527	.00087	MHZ			
Y01=	2617.5017	.00085	MHZ			
Y11=	-11.9275	.00014	MHZ			
Y21=	11.9156	.00490	KHZ			
Y02=	-1.1308	.00116	KHZ			
Y03=	-1.1207	.00029	HZ/1000	QUOTA	-41.892	MHZ
Y31=	37.0865	4.50727	HZ	QUOTA	-2.961	KHZ
				QUOTA	66.783	KHZ
Y01=	2740.0157	.00131	MHZ	$s_3 = 5,86 \text{ kHz}$		
Y01=	2613.5648	.00125	MHZ			
Y01=	2743.9531	.00130	MHZ			
Y01=	2617.5021	.00126	MHZ			
Y11=	-11.9281	.00117	MHZ			
Y21=	11.9158	.00065	KHZ			
Y02=	-1.1314	.00168	KHZ	QUOTA	-41.912	MHZ
Y03=	-1.1206	.00050	HZ/1000	QUOTA	-2.958	KHZ
Y31=	37.1365	4.62230	HZ	QUOTA	66.874	KHZ
Y12=	-1.6798	1.44216	HZ	QUOTA	88.007	KHZ
Y13=	-1.0015	.00997	HZ/1000	QUOTA	-1.132	KHZ
Y01=	2740.0135	.00185	MHZ	$s_4 = 5,59 \text{ kHz}$		
Y01=	2613.5627	.00179	MHZ			
Y01=	2743.9510	.00184	MHZ			
Y01=	2617.5000	.00180	MHZ			
Y11=	-11.9251	.00221	MHZ			
Y21=	11.6545	.01715	KHZ			
Y02=	-1.1286	.00238	KHZ	QUOTA	-41.809	MHZ
Y03=	-1.1210	.00077	HZ/1000	QUOTA	-2.969	KHZ
Y31=	36.5582	4.41978	HZ	QUOTA	65.832	KHZ
Y12=	-3.1823	2.79421	HZ	QUOTA	-412.600	KHZ
Y13=	-1.0026	.01930	HZ/1000	QUOTA	.228	KHZ
Y22=	.3396	.21401	HZ	QUOTA	154.126	KHZ
Y01=	2740.0135	.00159	MHZ	$s_5 = 5,32 \text{ kHz}$		
Y01=	2613.5627	.00153	MHZ			
Y01=	2743.9509	.00159	MHZ			
Y01=	2617.5000	.00154	MHZ			
Y11=	-11.9254	.00170	MHZ			
Y21=	11.9177	.04598	KHZ			
Y02=	-1.1286	.00205	KHZ	QUOTA	-41.809	MHZ
Y03=	-1.1210	.00064	HZ/1000	QUOTA	-2.970	KHZ
Y31=	-92.6764	63.40506	HZ	QUOTA	-166.887	KHZ
Y12=	-2.7714	2.13084	HZ	QUOTA	-359.320	KHZ
Y13=	-1.0022	.01471	HZ/1000	QUOTA	.197	KHZ
Y41=	129.9942	63.35453	HZ	QUOTA	819.305	KHZ
Y01=	2740.01532	.00189	MHZ	$s_6 = 5,06 \text{ kHz}$		
Y01=	2613.56454	.00186	MHZ			
Y01=	2743.95277	.00188	MHZ			
Y01=	2617.50190	.00186	MHZ			
Y11=	-11.92894	.00276	MHZ			
Y21=	12.9801	.07460	KHZ			
Y02=	-1.13097	.00245	KHZ	QUOTA	-41.896	MHZ
Y03=	-1.12081	.00084	HZ/1000	QUOTA	-2.963	KHZ
Y31=	-505.8678	268.66701	HZ	QUOTA	-910.941	KHZ
Y12=	1.7355	3.53243	HZ	QUOTA	232.796	KHZ
Y13=	-1.00240	.02443	HZ/1000	QUOTA	-1.207	KHZ
Y41=	546.10437	270.45898	HZ	QUOTA	3441.891	KHZ
Y22=	-1.37323	.87015	HZ	QUOTA	-623.159	KHZ

8.3. Anpassung des Thalliumchlorids

Aus den Standardabweichungen s_i (kHz) ergeben sich folgende Prüfgrößen, die mit $F(23,23; 0,20) = 1,73$ zu vergleichen sind:

s_1^2/s_2^2	s_2^2/s_3^2	s_3^2/s_4^2	s_4^2/s_5^2	s_5^2/s_6^2
4,93	(0,95)	1,10	1,10	1,11

Die Korrelationsmatrizen für einige Anpassungen zeigen starke gegenseitige Abhängigkeiten einiger Variabler, so zwischen $Y_{21}-Y_{31}-Y_{41}$, $Y_{11}-Y_{12}$, $Y_{01}-Y_{02} \dots$

Y01 Y11 Y21 Y02 Y31

1.0000				
-0.3061	-1.0000			
-0.2058	-0.9636	1.0000		
-0.9888	-0.4067	-0.3019	-1.0000	
0.1534	0.9088	-0.9950	-0.2431	1.0000

Y01 Y11 Y21 Y02 Y31 Y12 Y22

1.0000							
-0.8724	-1.0000						
-0.6868	-0.8474	1.0000					
-0.9374	-0.8627	-0.6688	-1.0000				
-0.1435	-0.0233	-0.1970	-0.1875	1.0000			
0.8831	-0.9978	-0.8367	-0.8768	0.0830	-1.0000		
-0.7426	0.8632	-0.9596	0.7381	-0.0824	-0.8707	1.0000	

Y01 Y11 Y21 Y02 Y31 Y41 Y22

1.0000								
-0.8881	-1.0000							
-0.6120	-0.8107	1.0000						
-0.9979	-0.8774	-0.5967	-1.0000					
-0.4850	0.6872	-0.9737	0.4713	1.0000				
-0.8922	-0.9987	0.8171	-0.8337	-0.6969	1.0000			
0.4870	-0.6875	0.9731	-0.4738	-0.9993	-0.6928	-1.0000		
-0.6192	0.8099	-0.9979	0.6067	0.9745	-0.8192	-0.9749	1.0000	

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 G. HERZBERG Molecular Spectra and Molecular Structure
New York: Van Nostrand (1956)
- 2 H.A. STUART Molekülstruktur
Berlin,...:Springer-V. (1967)
- 3 C.H. TOWNES
A.L. SCHAWLOW Microwave Spectroscopy
New York: McGraw-Hill (1955)
- 4 W. GORDY
R.L. COOK Microwave Molecular Spectroscopy
New York: John Wiley & Sons (1970)
- 5 H.P. BENZ/A.BAUDER J.Mol.Spectr.21, 156 (1966)
A.H. GÜNTARD Exact Quadrupole Interaction Energies
in Rotational Spectra
- 6 C.H. TOWNES J. Chem. Phys. 17, 782 (1949)
B.P. DAILEY Determination of Electronic Structure
of Molecules from Nuclear Quadrupole
Effects
- 7 B.P. DAILEY J. Chem. Phys.23, 118 (1955)
C.H. TOWNES The Ionic Character of Diatomic
Molecules
- 8 E.A.C.LUCKEN Z. Anal. Chem. 273, 337 (1975)
Structural Information from Nuclear
Quadrupole Coupling Constants
- 9 W.J.ORVILLE-THOMAS Quarterly Rev. , 162 (195)
Nuclear Quadrupole Coupling and
Chemical Bonding
- 10 J.HEITBAUM Z. Naturforsch..27a, 92 (1972)
R.SCHÖNWASSER Gleichzeitige Messung von Hyperfein-
struktur, Stark-Effekt und Zeeman-
Effekt des RbF mit einer Molekülstrahl-
Resonanzapparatur
- 11 G.RICHARDS The Calculation of Spectroscopic
J. RAFTERY Constants in : Theoretical Chemistry 1;
R.K. HINKLEY (1974) London: The Chemical Society
- 12 H. KILDAL J. Mol. Spectr. 53, 479 (1974)
R.S.ENG/A.H.M.ROSS Heterodyne Measurements of CO Laser
Frequencies
A.W. MANTZ u.a. J.Mol Spectr.57, 155 (1975)
NOTES: Ground State Molecular Constants
of CO

- 13 W.H.KIRCHHOFF J. Mol.Spectr. 41, 333 (1972)
On the Calculation and Interpretation
of Centrifugal Distortion Constants:
A Statistical Basis for Model Testing:
The Calculation of the Force Field
- 14 R.M.LEES J. Mol. Spectr. 33, 124 (1970)
Linear Dependence in Least Squares
Analysis, with an Application to
Internal Rotation
R.M.LEES J. Mol. Spectr. 47, 286 (1973)
Least-squares Analysis. Correlated
Data in Treatment of Frequency
Splittings
- 15 ULLMANNs Encyklopädie der technischen Chemie 2/1 :
Fehlerrechnung
München: Urban & Schwarzenberg (1961)
- 16 W. ZEIL Naturwissenschaften 57, 274 (1970)
Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet
der Mikrowellen-Spektroskopie
- 17 R.G. PARR J. Chem. Phys. 46, 3683 (1967)
R.F. BORKMAN Chemical Binding and Potential-Energy
Functions for Molecules
G. SIMONS J. Chem. Phys. 55, 4197 (1971)
R.G. PARR Development of the Bond-Charge Model
for Vibrating Diatomic Molecules
- 18 G.V.CALDER J. Chem. Phys. 49, 5399 (1968)
K.RUEDENBERG Quantitative correlations between
rotational and vibrational spectroscopic
constants in diatomic molecules
- 19 T.F. O'MAILLEY Adv.At.Mol.Phys.7, 223 (1971)
- 20 R. HONERJÄGER Z.Naturforsch.29a, 819 (1974)
R. TISCHER MW-Rotationsspektrum der Moleküle
CsF, CsCl, CsBr, CsI
- 21 F.C.WYSE/W.GORDY J. Chem. Phys. 52, 3887 (1970)
E.F. PEARSON
- 22 F.C.WYSE/W.GORDY J. Chem. Phys. 56, 2130 (1972)
mm-Wave Rotational Spectra of AlCl,
AlBr and AlI
- 23 J.HOEFT/F.J.LOVAS Z. Naturforsch. 25a, 1029 (1970)
E.TIEMANN Microwave Absorption Spectra of AlF,
GaF, InF and TlF
T.TÖRRING
- 24 J.HOEFT/T.TÖRRING Z. Naturforsch. 28a, 1066 (1973)
E.TIEMANN Hyperfeinstruktur von AlCl und AlBr

- 25 E.L. MANSON J. Chem. Phys. 62, 1040 (1975)
F.C. DE LUCIA Millimeter- and submillimeter-wave
W. GORDY spectrum and molecular constants of
cuprous chloride
- E.E. MANSON J. Chem. Phys. 62, 4796 (1975)
F.C. DE LUCIA Millimeter- and submillimeter-wave
W. GORDY spectrum and molecular constants of
cuprous iodide
- 26 W.U. STIEDA Dissertation, FB 20, FU Berlin (1977)
E.TIEMANN Z. Naturforsch. 30a, 1606 (1975)
W.U. STIEDA Adiabatische Korrektur der Born-
T.TÖRRING/J. HOEFT Oppenheimer-Näherung beim PbS
- 27 J.HOEFT/F.J.LOVAS Z. Angew. Physik 31, 265 (1971)
E.TIEMANN/T.TÖRRING Microwave Spectroscopy at High
Temperatures
- 28 T. TÖRRING J. Mol. Spectr. 48, 148 (1973)
Saturation Effect Modulation
- 29 J.GOODISMAN Diatomic Interaction Potential Theory
I, II
New York: Academic Press (1973)
- 30 H.D. RUDOLPH Z. angew. Physik 13, 401 (1961)
Ein Stark-Effekt-Mikrowellenspektrograph
mit hohem Auflösungsvermögen
- 31 J.L. DUNHAM Phys. Rev. 41, 721 (1932)
The Energy Levels of a Rotating Vibrator
- 32 J.H. VAN VLECK Chem. Phys. 4, 327 (1936)
On the isotope corrections in molecular
spectra
- R.M.HERMAN Mol. Spectr. 19, 305 (1966)
A.ASHGARIAN Theory of energy shifts associated with
deviations from Born-Oppenheimer be-
havior in $^4\Sigma$ -state diatomic molecules
- A.A. KISELEV J. Phys.B:Mol.Phys. 3, 904 (1970)
The Born-Oppenheimer method for normal
molecules
- R.T. PACK J.Chem. Phys. 52, 521 (1970)
J.O.HIRSCHFELDER Energy corrections to the Born-Oppen-
heimer approximation. The best adiabatic
approximation
- P.R. BUNKER J. Mol. Spectr. 28, 422 (1968)
The electronic isotope shift in diatomic
molecules and the partial breakdown of
the Born-Oppenheimer approximation
- J. Mol. Spectr. 35, 306 (1970)
The effect of the breakdown of the Born-
Oppenheimer approximation on the deter-
mination of B_e and ω_e for a diatomic
molecule

- 32 P.R. BUNKER J. Mol. Spectr. 5, 478 (1972)
On the breakdown of the Born-Oppenheimer approximation for a diatomic molecule
- J.K.G. WATSON J. Mol. Spectr. 45, 99 (1973)
The isotope dependence of the equilibrium rotational constants in Σ -states of diatomic molecules
- L.I. KLEINMAN, M. WOLFSBERG J. Chem. Phys. 59, 2043 (1973)
Corrections to the Born-Oppenheimer approximation and electronic effects on isotopic exchange equilibria. I & II
- J. Chem. Phys. 60, 4740 (1974)
Shifts in vibrational constants from corrections to the Born-Oppenheimer approximations: Effects on isotopic exchange equilibria
- R.D. BARDO, M. WOLFSBERG J. Chem. Phys. 60, 4749 (1974)
The nuclear mass dependence of the adiabatic correction to the Born-Oppenheimer approximation
- 33 J.T. VANDERSLICE J. Mol. Spectr. 3, 17 (1959)
E.A. MASON Ground state of Hydrogen by the Rydberg-Klein-Rees Method
W.G. MAISCH
- 34 R.N. ZARE J. Mol. Spectr. 46, 37 (1973)
A direct approach for the reduction of diatomic spectra to molecular constants for the construction of RKR potentials
- A.L. SCHMELTEKOPF
W.J. HARROP
D.L. ALBRITTON
D.L. ALBRITTON J. Mol. Spectr. 46, 67 (1973)
W.J. HARROP A critique of the term value approach
A.L. SCHMELTEKOPF to determining molecular constants from
R.N. ZARE the spectra of diatomic molecules
E.L. CROW
- D.L. ALBRITTON J. Mol. Spectr. 46, 25 (1973)
W.J. HARROP Calculation of centrifugal distortion
A.L. SCHMELTEKOPF constants for diatomic molecules from
R.N. ZARE RKR potentials
- 35 S.M. KIRSCHNER J. Mol. Spectr. 47, 234 (1973)
J.K.G. WATSON RKR Potentials and Semiclassical Centrifugal Constants of Diatomic Molecules
- 36 J.N. HUFFAKER J. Math. Phys. 16, 862 (1975)
P.H. DWIWIEDI Factorization-method treatment of the perturbed Morse oscillator
- 37 J.N. HUFFAKER J. Chem. Phys. 64, 3175 u. 4564 (1976)
Diatomic molecules as perturbed Morse oscillator

- 38 A.J.THAKKAR J.Chem.Phys. 62, 1693 (1975)
A new generalized expansion for the
potential energy curves of diatomic
molecules
- 39 G.SIMONS/R.G.PARR J. Chem. Phys. 59, 3229 (1973)
J.M. FINLAN New Alternative to the Dunham Potential
for Diatomic Molecules
J.M.FINLAN J. Mol. Spectr. 57, 1 (1975)
G.SIMONS Capabilities and Limitations of an
Analytic Potential Expansion for
Diatomic Molecules
- 40 E.R. COHEN S.Flügge, Fundamental Constants
J.W.M.DUMOND Handbuch der Physik 35 (1957)
E.R. COHEN J. Phys. Chem.Ref.Data 2, 721 (1973)
B.N.TAYLOR Least Squares Adjustment of the
Fundamental Constants
B.N.TAYLOR Rev.Mod. Phys. 434 (1969)
W.H.PARKER B. Least-Squares Search for Discrepant
D.N.LANGENBERG Data
E. HARDTWIG B I 262/262a (1968)
Fehler- und Ausgleichsrechnung
R.LUDWIG Methoden der Fehler- und Ausgleichs-
rechnung, Vieweg (1969)
- 41 L. SACHS Statistische Auswertemethoden
Berlin: Springer-Verlag (1968)
Angewandte Statistik
Berlin: Springer-Verlag (1973)
- 42 S. KOLLER Neue graphische Tafeln zur
Beurteilung statistischer
Zahlen (1969)
Darmstadt: Dietr. Steinkopf V.
- 43 JOE-ON KIM Factor Analysis in : SPSS-Handbuch
(Statistical Package for the Social
Sciences)
- 44 K. STANGE Angewandte Statistik I.
Berlin: (1970)
- 45 I.M. TORRENS Interatomic Potentials
London: Academic Press (1972)
- 46 H. PREUSS Quantentheoretische Chemie I, II, III
Mannheim: Bibliograph. Inst. (1967)
- 47 E.J. FINN J. Chem. Phys. 62, 1842 (1975)
Spectroscopic constants of the Rittner
potential evaluated by the Dunham method
- 48 A.G. GAYDON Dissociation-Energies and Spectra of
Diatomic Molecules, London : Chapman &
Hall (1968)

- 49 C.I. BECKEL J. Chem. Phys. 49, 5199 (1968)
R. ENGELKE Power-Series Expansions of Vibrational Potentials IV. Radii of Convergence
- 50 G.HUNTER J. Mol. Spectr. 53, 393 (1974)
S.M.KHANDEKAR A minimum covariance basis for diatomic
S.M.L.PROKOPENKO vibrational constants
- 51 B.G. WICKE J. Mol. Spectr. 60, 426 (1976)
Comment on a proposed minimum covariance
basis for diatomic vibrational const.
- 52 K.D.JORDAN J. Chem.Phys. 61, 911 (1974)
J.L.KINSEY Use of Pade approximants in the con-
R.SILBEY struction of diabatic potential engergy
curves for ionic molecules
K.D. JORDAN J. Mol. Spectr. 56, 329 (1975)
PADE Approximants: An Alternative Analy-
tic Representation of the Potential
Curves for Diatomic Molecules
- 53 T.TÜRRING Habilitation
Freie Universität' Berlin
- 54 H. PFEIFER Mikrowellenelektronik, WTB Bd. 42
Berlin: Akadamie-Verlag (1970)
- 55 F.J. LOVAS J. Chem. Phys. 55, 41 (1971)
D.R.JOHNSON Microwave Spectrum of BF
- 56 D.R. LIDE jr. J. Chem. Phys. 42, 1015 (1965)
High Temperature Microwave Spectroscopy:
AlF and AlCl
- 57 J. HOEFT Z. Naturforsch. 25a, 1029 (1970)
F.J. LOVAS Microwave Absorption Spectra of AlF,
E.TIEMANN GaF, InF and TlF
T.TÜRRING
- 58 F.C.WYSE/W.GORDY J. Chem. Phys. 56, 2130 (1972)
Millimeter Wave Rotational Spectra of
AlCl, AlBr and AlJ
- 59 J.HOEFT/T.TÜRRING Z.Naturforsch. 28a, 1066 (1973)
E. TIEMANN Hyperfeinstruktur von AlCl und AlBr
- 60 A.H.BARRETT Phys. Rev. 109, 1572 (1958)
M.MANDEL Microwave Spectra of the Tl, In, and
Ga Monohalides
- 61 E.TIEMANN Z. Naturforsch. 27a, 753 (1972)
M.GRASSHOFF Hyperfeinstruktur im Rotationsspektrum
J.HOEFT des GaCl
- 62 F.J.LOVAS Z. Naturforsch. 24a, 634 (1969)
T.TÜRRING Microwave Rotational Spectrum of
Indium Monofluoride

- 63 R.H. HAMMERLE J. Chem. Phys. 57, 4068 (1972)
R.VAN AUSSDAL Hyperfine Structure of Indium Fluoride
J.C. ZORN
- 64 J. HOEFT Z. Physik 163, 262 (1961) Dissertation
Das MW-Rotationsspektrum des InCl
- 65 G.A.L.DELVIGNE J. Chem. Phys. 45, 3318 (1966)
H.W.DE WIJN Microwave Rotational Spectrum of InCl
- 66 B. SCHENK Z. Naturforsch. 25a, 1827 (1970)
E.TIEMANN Hyperfeinstruktur des Rotationsspektrums
J.HOEFT bei zwei vergleichbaren Quadrupolkopp-
lungskonstanten: InJ
- 67 R.LEY/W.SCHAUER Z. Naturforsch. 27a, 77 (1972)
Molekülstrahl-Resonanz-Messungen von
Hyperfeinstruktur, Zeeman- und Stark-
Effekt an TlCl-Isotopen
- 68 J.T.DICKINSON J.Chem. Phys. 53, 1525 (1970)
D.A.STEPHENSON Hyperfine Structure of Thallium Bromide
J.C. ZORN
- 69 J.T.DICKINSON J. Chem. Phys. 53, 1529 (1970)
D.A.STEPHENSON Hyperfine Structure of TlJ and an Upper
J.C. ZORN Limit for the Electric Hexadecapole
Moment of the Iodine Nucleus
- 70 F.J. LOVAS J.Phys. Chem. Ref. Data 3, 609 (1974)
E. TIEMANN Microwave Spectral Tables, I. Diatomic
Molecules
- 71 H. W. DE WIJN Physica 31, 1193 (1965)
The Microwave Rotational Spectra of TlCl
- 72 H.G. FITZKY Z. Physik 151, 357 (1958)
Das Mikrowellenrotationsspektrum der
Thallium-I-Halogenide
- 73 F.C. WYSE/W.GORDY J.Chem. Phys. 52, 3887 (1970)
E.F. PEARSON
- 74 E. TIEMANN Z. Naturforsch. 26a, 1809 (1971)
Elektrisches Dipolmoment von TlBr und
TlJ
- 75 W.R.JARMAIN Can. J. Phys. 38, 217 (1960)
Klein-Dunham Potential Energy Functions
in Simplified Analytical Form
- 76 R.H. DAVIES Can. J. Phys. 44, 219 (1966)
J.T.VANDERSLICE Validity of the Jarmain-Sandeman Series
for Calculating Potential Curves of
Diatomic Molecules

- 77 C.L. BECKEL J. Mol. Spectr. 20, 153 (1966)
J.P. SATTLER Spectroscopic Constants of the Kolos-
Wolniewicz Potential for H_2
- 78 J.T.VANDERSLICE J. Mol. Spectr. 3, 17 (1959)
E.A. MASON Ground State of Hydrogen by the Rydberg-
W.G. MAISCH Klein-Rees Method
- 79 I. SUZUKI Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 3277 (1971)
Anharmonic Potential Functions of Simple
Molecules. I. Direct Numerical Diagonal-
ization of Vibrational Hamiltonian Matrix
and Its Application to CO and HCl
- 80 H.KILDAL/R.S.ENG J.Mol. Spectr. 53, 479 (1974)
A.H.M.ROSS Heterodyne Measurements of CO Laser
Frequencies and Improved Dunham Coeffi-
cients
- 81 A.W.MANTZ u.a. J.MOL. Phys. 57, 155 (1975)
Ground State Molecular Constants of CO
- 82 H.DICKERMAN Z. Naturforsch. 27a, 100 (1972)
W. FLEGEL/G.GRÄFF Beiträge zum Stark-Effekt der Moleküle
B. MÖNTER TlF und KF

DANKSAGUNG

Die vorliegenden Untersuchungen wurden am Institut für Molekülphysik der Freien Universität Berlin durchgeführt.

Allen Mitarbeitern des Instituts sei an dieser Stelle gedankt für ihre stets hilfsbereite, entgegenkommende Haltung.

Die Arbeit entstand unter der Obhut von Herrn Prof. Dr. Törring, dem ich für die fachliche Leitung und großzügige Bereitstellung von Sachmitteln danke, insbesondere für die einsatzbereite Erstellung der Sättigungsmodulationsapparatur.

Viele fachliche Anregungen und experimentelle Ratschläge verdanke ich außerdem den Herren Prof. Dr. Honerjäger, Prof. Dr. Hoeft, Dr. Tiemann und Dr. Tischer.

Der experimentelle Aufbau erfolgte in enger Zusammenarbeit mit Herrn Dipl.-Phys. Stieda, dem ich nicht zuletzt auch für die freundliche Arbeitsatmosphäre danken möchte.

Bei der Auf- und Umstellung der Rechenprogramme unterstützten mich u. a. die Herren Dr. Tiemann und Dr. Plato.

Herr Dipl.-Math. Freudenthal half mir in dankenswerter Weise bei der Ausführung von Arbeiten am Rechenzentrum der F.U.

Mein besonderer Dank gebührt Herrn Dr. E. Tiemann, der schließlich die unmittelbare fachliche und experimentelle Betreuung übernommen hatte, in geduldiger, unermüdlicher Anteilnahme jederzeit Hilfestellung leistete und die Betreuung auch nach seinem Ausscheiden aus dem Institut bis zur Fertigstellung der Arbeit fortsetzte.

LEBENS LAUF

Ich wurde am 21. Juni 1941 als Sohn des Kraftfahrers Hermann Arnst und seiner Ehefrau Erna in Berlin geboren.

Von 1947 bis 1953 besuchte ich die Grundschule in Berlin. 1957 verließ ich die Oberschule Technischen Zweiges in Berlin mit dem Abgangszeugnis der 10. Klasse. Anschließend absolvierte ich eine Lehre als Physiklaborant bei den Farbenfabriken Bayer AG in Leverkusen.

Nach halbjähriger Tätigkeit in der Ingenieur-Abt. der FFB und zweieinhalbjähriger Tätigkeit in einem Entwicklungslaboratorium der Fa. Osram in Berlin legte ich im März 1963 am Berlin-Kolleg die Reifeprüfung ab.

Vom Wintersemester 1963 bis WS 1971 studierte ich an der Freien Universität Berlin Physik. Am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin wurde unter Prof. Dr. Block die Diplomarbeit angefertigt.

Von 1971 bis 1976 arbeitete ich als Wissenschaftlicher Assistent am Institut für Molekülphysik der Freien Universität Berlin bei Prof. Dr. Törring.

Seit Sept. 1976 bin ich in der Entwicklungsabteilung für Staubmeßtechnik der Fa. Sartorius-Membranfilter in Göttingen beschäftigt.

Harald Wunst

SOFORTDRUCK BRAUNSCHWEIG